

No active tr

**DELPHION**

RESEARCH

PRODUCTS

INSIDE DELPHION

My Account

Search: Quick/Number Boolean Advanced Der

**The Delphion Integrated View**Buy Now: ☒ PDF | File History | Other choicesTools: Add to Work File: View: INPADOC | Jump to:  Go to: Derwent

**Title:** **JP2000204301A2: COATING SOLUTION FOR FORMING COVERED F LENS MADE OF SYNTHETIC RESIN**

**Derwent Title:** Coating liquid for forming hard coating films on e.g. synthetic resin lenses having high refractive index, good adhesion to substrates, transparency, mechanical strength, and resistance to water and light [\[Derwent Record\]](#)

**Country:** JP Japan

**Kind:** A2 Document Laid open to Public inspection <sup>i</sup>

**Inventor:** TANAKA HIROKAZU;  
HIRAOKA HIDEYASU;  
HIRAI MASABUMI;

**Assignee:** CATALYSTS & CHEM IND CO LTD  
[News, Profiles, Stocks and More about this company](#)

**Published / Filed:** 2000-07-25 / 1999-01-14

**Application Number:** JP1999000007719

**IPC Code:** Advanced: [C01B 33/12](#); [C09D 7/12](#); [C09D 183/04](#); [G02B 1/10](#);  
Core: [C01B 33/00](#); more...  
IPC-7: [C01B 33/12](#); [C09D 7/12](#); [C09D 183/04](#); [G02B 1/10](#);

**Priority Number:** 1999-01-14 JP1999000007719

**Abstract:** PROBLEM TO BE SOLVED: To provide a coating solution for forming a covered film capable of forming a highly refractive index film having colorless transparency and high refractive index, and further excellent in resistance to hot water, resistance to sweat, weatherability, light resistance, abrasion resistance, wear resistance, impact resistance, flexibility and dyeability, and adhesiveness with a base material.

SOLUTION: This coating solution contains complex oxide fine particles and a matrix. The complex oxide fine particles are composed of (i) nucleus particles and (ii) a covering layer covering the nucleus particles and each of the nucleus particles (i) is composed of an oxide of titanium and tin, or a complex solid solution oxide having a rutile-type structure, then the covering layer (ii) is composed of a complex oxide of a silicon oxide and an oxide of zirconium and/or aluminum.

COPYRIGHT: (C)2000,JPO

**Family:** None

**Forward References:** **Go to Result Set:** Forward references (1)

Buy PDF	Patent	Pub.Date	Inventor	Assignee	Title
<input checked="" type="checkbox"/>	US6949284	2005-09-27	Yoshihara; Toshio	Dai Nippon Printing Co., Ltd.	Coating composition, it's coating, antireflection coating, antireflection image display and intermedi

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開2000-204301

(P2000-204301A)

(43) 公開日 平成12年7月25日 (2000.7.25)

(51) Int.Cl. <sup>7</sup>	識別記号	F I	テマコード* (参考)
C 0 9 D 7/12		C 0 9 D 7/12	Z
C 0 1 B 33/12		C 0 1 B 33/12	
C 0 9 D 183/04		C 0 9 D 183/04	
G 0 2 B 1/10		G 0 2 B 1/10	Z

審査請求 未請求 請求項の数20 O L (全 25 頁)

(21) 出願番号	特願平11-7719	(71) 出願人	000190024 触媒化成工業株式会社 神奈川県川崎市幸区堀川町580番地
(22) 出願日	平成11年1月14日 (1999.1.14)	(72) 発明者	田 中 博 和 福岡県北九州市若松区北湊町13番2号 触 媒化成工業株式会社若松工場内
		(72) 発明者	平 岡 秀 逸 福岡県北九州市若松区北湊町13番2号 触 媒化成工業株式会社若松工場内
		(72) 発明者	平 井 正 文 福岡県北九州市若松区北湊町13番2号 触 媒化成工業株式会社若松工場内
		(74) 代理人	100081994 弁理士 鈴木 俊一郎 (外3名)

(54) 【発明の名称】 被膜形成用塗布液および合成樹脂製レンズ

(57) 【要約】

【課題】 無色透明で屈折率が高く、さらに耐熱水性、耐汗性、耐候性、耐光性、耐擦傷性、耐磨耗性、耐衝撃性、可撓性および染色性に優れ、しかも基材との密着性にも優れた高屈折率膜が形成できるような被膜形成用塗布液を提供する。

【解決手段】 (A) 複合酸化物微粒子と (B) マトリックスとを含有し、前記複合酸化物微粒子が、(i) 核粒子と (ii) 核粒子を被覆する被覆層とからなり、(i) 前記核粒子がチタンおよびスズの酸化物からなり、かつルチル型構造をとる複合固溶体酸化物からなり、(ii) 前記被覆層が珪素酸化物とジルコニウムおよび／またはアルミニウムの酸化物との複合酸化物からなる被膜形成用塗布液。

## 【特許請求の範囲】

【請求項1】(A) 複合酸化物微粒子と(B)マトリックスとを含有し、

前記複合酸化物微粒子が、(i)核粒子と(ii)核粒子を被覆する被覆層とからなり、

(i)前記核粒子がチタンおよびスズの酸化物からなり、かつルチル型構造をとる複合固溶体酸化物からなり、  
(ii)前記被覆層が珪素酸化物とジルコニウムおよび／またはアルミニウムの酸化物との複合酸化物からなることを特徴とする被膜形成用塗布液。

【請求項2】前記(A)複合酸化物微粒子の(i)核粒子中に含まれるチタンおよびスズの量が、チタンを $TiO_2$ に換算し、スズを $SnO_2$ に換算したとき、 $TiO_2/SnO_2$  (重量比)が $1/9.9 \sim 14/1$ の範囲にあり、  
(ii)被覆層中に含まれているケイ素、ジルコニウムおよびアルミニウムの量が、ケイ素を $SiO_2$ に換算し、ジルコニウムを $ZrO_2$ に換算し、アルミニウムを $Al_2O_3$ に換算したとき、 $SiO_2/ZrO_2$  (重量比)が $50/50 \sim 99/1$ の範囲にあるか、または $Al_2O_3/SiO_2$  (重量比)が $0.01/25 \sim 0.20/25$ の範囲にあることを特徴とする請求項1に記載の被膜形成用塗布液。

【請求項3】前記(A)複合酸化物微粒子が、下記(a)～(c)の工程により調製されたゾル状複合酸化物微粒子であることを特徴とする請求項1または2に記載の被膜形成用塗布液：

(a)含水チタン酸のゲルまたはゾルに過酸化水素を加えて含水チタン酸を溶解し、得られたペルオキシチタン酸水溶液に、スズ化合物を添加し、ついで加熱してルチル型構造をとる複合固溶体酸化物からなる核粒子の分散液を調製する工程、

(b)核粒子の分散液にケイ素化合物と、ジルコニウム化合物および／またはアルミニウム化合物を添加したのち、加熱して、核粒子表面に被覆層を形成し、複合酸化物粒子が分散されたゾルを調製する工程、

(c)複合酸化物が分散されたゾルをさらに加熱する工程。

【請求項4】(i)前記核粒子がチタンおよびスズの酸化物と、ケイ素および／またはジルコニウムの酸化物とを含む複合固溶体酸化物からなり、かつルチル型構造をとる複合固溶体酸化物からなることを特徴とする請求項1～3のいずれかに記載の被膜形成用塗布液。

【請求項5】前記(A)複合酸化物微粒子の(i)核粒子中に含まれるチタン、スズ、ケイ素およびジルコニウムの量が、チタンを $TiO_2$ に換算し、スズを $SnO_2$ に換算し、ケイ素を $SiO_2$ に換算し、ジルコニウムを $ZrO_2$ に換算したとき、 $(TiO_2+SnO_2)/SiO_2$  (重量比)

が $75/25 \sim 95/5$ の範囲、あるいは、 $(TiO_2+SnO_2+SiO_2)/ZrO_2$  (重量比)が $90/10 \sim 99.5/0.5$ の範囲にあることを特徴とする請求項4に記載の被膜形成用塗布液。

【請求項6】前記(A)複合酸化物微粒子が、下記(a)～(c)の工程により調製されたゾル状複合酸化物微粒子であることを特徴とする請求項4または5に記載の被膜形成用塗布液：

(a)含水チタン酸のゲルまたはゾルに過酸化水素を加えて含水チタン酸を溶解し、得られたペルオキシチタン酸水溶液に、スズ化合物と、ケイ素化合物および／またはジルコニウム化合物を添加し、ついで加熱してルチル型構造をとる複合固溶体酸化物からなる核粒子の分散液を調製する工程、

(b)核粒子の分散液にケイ素化合物と、ジルコニウム化合物および／またはアルミニウム化合物を添加したのち、加熱して、核粒子表面に被覆層を形成し、複合酸化物粒子が分散されたゾルを調製する工程、

(c)複合酸化物が分散されたゾルを加熱する工程。

【請求項7】前記(A)複合酸化物微粒子の表面が、有機ケイ素化合物またはアミン類で処理されていることを特徴とする請求項1～6のいずれかに記載の被膜形成用塗布液。

【請求項8】さらに下記(C)～(G)成分の少なくとも1種以上を含有することを特徴とする請求項1～7のいずれかに記載の被膜形成用塗布液：

(C)式(2)で表される有機ケイ素化合物の加水分解物および／または部分縮合物、



(式中、 $R^4$ は炭素数1から8の炭化水素基、アルコキシアルキル基またはアシル基を表す。);

(D)Si、Al、Sn、Sb、Ta、Ce、La、Fe、Zn、W、ZrおよびInから選ばれる1以上の元素の酸化物から構成される酸化物微粒子および／またはSi、Al、Sn、Sb、Ta、Ce、La、Fe、Zn、W、Zr、InおよびTiから選ばれる2以上の元素の酸化物(ただし、Ti、Sn、SiとこれにZrおよび／またはAlの酸化物から構成される複合酸化物微粒子は除く)から構成される複合酸化物微粒子、

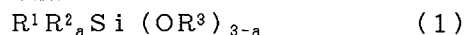
(E)多官能性エポキシ化合物、多価アルコール、多価カルボン酸および多価カルボン酸無水物から選ばれる化合物、

(F)ヒンダードアミン系化合物、

(G)アミン類、アミノ酸類、金属アセチルアセトナート、有機酸の金属塩、過塩素酸類、過塩素酸類の塩、酸類および金属塩化物から選ばれる化合物。

【請求項9】(B)マトリックスとして下記式(1)で表される有機ケイ素化合物の加水分解物および／または部分縮合物の1種以上からなる成分を含有することを特徴とする請求項1～8のいずれかに記載の被膜形成用塗

布液。



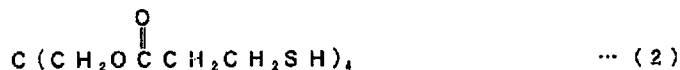
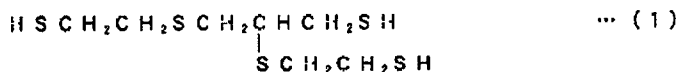
(式中、 $R^1$ は炭素数1～6の炭化水素基、ビニル基、メタクリロキシ基、メルカプト基、アミノ基またはエポキシ基を有する有機基、 $R^2$ は炭素数1～4の炭化水素基、 $R^3$ は炭素数1～8の炭化水素基、アルコキシアルキル基またはアシル基、 $a$ は0または1を表す。)

【請求項10】(B)マトリックスとして塗料用樹脂を含むことを特徴とする請求項1～8のいずれかに記載の被膜形成用塗布液。

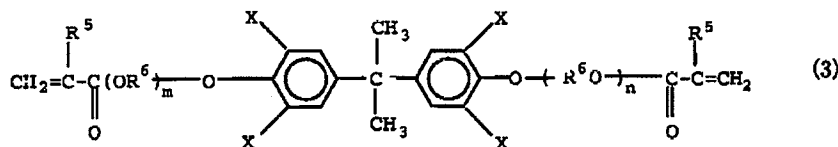
【請求項11】塗料用樹脂がウレタン系樹脂であることを特徴とする請求項10に記載の被膜形成用塗布液。

【請求項12】基材と、基材表面に請求項1～9のいずれかに記載の被膜形成用塗布液から形成された高屈折率ハードコート膜とを有することを特徴とする被膜付基材。

【請求項13】請求項10または11に記載の被膜形成



【請求項17】レンズ基材が、次式(3)で表されるモノマーと他の重合性モノマーとから得られる共重合体であることを特徴とする請求項14または15に記載の合



(ここで、 $R^5$ は水素原子またはメチル基、 $R^6$ は $CH_2CH_2$ 基または $CH_2CH(OH)CH_2$ 基、 $X$ は、水素原子またはフッ素原子を除くハロゲン原子を表し、 $m$ および $n$ は、いずれも $m+n$ が0から8の整数から選ばれた一の整数である。)

【請求項18】レンズ基材が、硫黄原子と芳香族環を構成要素とする(メタ)アクリル系モノマーおよび/またはビニル系モノマーと他の重合性モノマーとから得られる共重合体であることを特徴とする請求項14または15に記載の合成樹脂製レンズ。

【請求項19】レンズ基材が、次式(4)で表される構造を2個以上有するエピスルフィド化合物の重合体であることを特徴とする請求項14または15に記載の合成

用塗布液から形成されたプライマー膜を、基材とハードコート層との間に有することを特徴とする被膜付基材。

【請求項14】屈折率が1.54以上のレンズ基材表面に、請求項1～9のいずれかに記載の塗布液から形成されたハードコート層を設けたことを特徴とする合成樹脂製レンズ。

【請求項15】屈折率が1.54以上のレンズ基材表面に、請求項1～9のいずれかに記載の塗布液から形成されたハードコート層を設け、該ハードコート層上に、無機物質からなる反射防止膜を積層したことを特徴とする合成樹脂製レンズ。

【請求項16】レンズ基材が、次式(1)および/または(2)で表されるメルカプト化合物の1種以上と、ポリイソシアネートの1種以上とを反応させて得られる含硫ウレタン系樹脂であることを特徴とする請求項14または15に記載の合成樹脂製レンズ。

【化1】

成樹脂製レンズ。

【化2】

樹脂製レンズ。

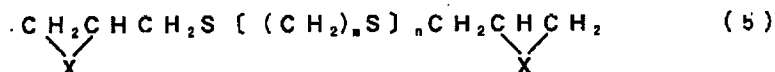
【化3】



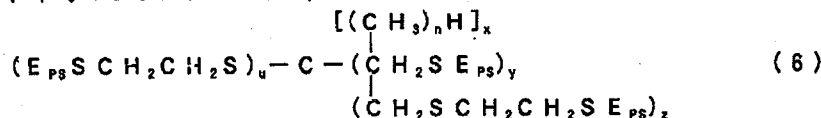
(式中、 $X$ はSまたはOを表し、このSの個数は3員環を構成するSとOの合計に対して平均で50%以上である。)

【請求項20】エピスルフィド化合物が次式(5)または次式(6)で表されるものであることを特徴とする請求項19に記載の合成樹脂製レンズ。

【化4】



(式中、 $m$ は1～6の整数を表し、 $n$ は0～4の整数を表す。 $X$ はSまたはOを表し、Sの個数は三員環を構成するSとOとの合計に対して、平均で50%以上である)



(式中、 $x$ は0または1、 $y$ は0～4、 $z$ は0～4、 $u$ は0または1、 $n$ は0～3の整数であり、かつ $x+y+z+u=4$ である。)

また、 $\text{E}_{\text{PS}}$ は $\beta$ -エチチオプロピル基 $[-\text{SCH}_2\text{CHCH}_2]$ 、または

グリシジル基 $(-\text{CH}_2\text{CHCH}_2)$ であり、 $X$ 中のSの個数は、

SとOの合計に対して、50%以上である。)

#### 【発明の詳細な説明】

##### 【0001】

【発明の技術分野】本発明は、被膜形成用塗布液、被膜付基材および合成樹脂製レンズに関し、さらに詳しくは、無色透明で屈折率が高く、しかも耐熱水性、耐汗性、耐候性、耐光性、耐擦傷性、耐磨耗性、耐衝撃性、可撓性および染色性に優れ、さらにガラス、プラスチックなどの基材との密着性にも優れた高屈折率被膜を基材の表面に形成するための塗布液、および高屈折率ハードコート膜が形成された干渉縞のない合成樹脂製レンズに関する。

##### 【0002】

【発明の技術的背景】従来より、透明プラスチック、ガラスなどの基材の表面に、基材の屈折率と同等の屈折率を有するハードコート膜を形成することを目的として、様々な高屈折率ハードコート膜の形成方法が提案されている。

【0003】これに関連して、特にジエチレングリコールビス(アリルカーボネート)樹脂レンズは、ガラスレンズに比較して安全性、易加工性、ファッション性などにおいて優れており、近年、反射防止技術およびハードコート技術の開発により、急速に普及している。しかしながら、ジエチレングリコールビス(アリルカーボネート)樹脂の屈折率は1.50とガラスレンズに比べ低い。そのため、近視用レンズにジエチレングリコールビス(アリルカーボネート)樹脂を使用すると外周部がガラスレンズに比べ厚くなるという欠点を有している。このため合成樹脂製眼鏡レンズの分野では、高屈折率樹脂材料によってレンズの薄型化を図る技術開発が積極的に行われている。このため、たとえば、特開昭59-133211号公報、特開昭63-46213号公報、特開平2-270859号公報などには、屈折率が1.60さらには

それ以上の高屈折率樹脂材料が提案されている。

【0004】ところで、プラスチック眼鏡レンズは傷が付き易いという欠点があるため、通常シリコン系のハードコート被膜がプラスチックレンズ表面に設けられている。

【0005】しかしながら、1.54以上の高屈折率樹脂を使用したレンズに同様のハードコート膜を形成すると、樹脂レンズとコーティング膜の屈折率差による干渉縞が発生し、外観不良の原因となることがあった。

【0006】この問題点を解決するため、特公昭61-54331号公報、特公昭63-37142号公報では、シリコン系被膜形成用塗布液(以下、被膜形成用塗布液をコーティング組成物ということがある)に使用されていた二酸化ケイ素微粒子のコロイド分散液を、高屈折率を有するAl、Ti、Zr、Sn、Sbの無機酸化物微粒子のコロイド状分散体に置き換えたものが提案されている。また、このようなコロイド状分散体としては、特開平1-301517号公報には、二酸化チタンと二酸化セリウムとの複合系ゾルの製造方法が開示されている。さらには、特開平2-264902号公報にはTiとCe複合無機酸化物微粒子が開示されており、特開平3-68901号公報にはTi、CeおよびSiの複合酸化物を有機ケイ素化合物で処理した微粒子をコーティング組成物に用いることが開示されている。

【0007】さらにまた、特開平5-2102号公報には、TiとFeとの複合酸化物微粒子またはTiとFeとSiとの複合酸化物微粒子を含むハードコート膜が開示されている。

【0008】しかしながら、特公昭61-54331号公報、特公昭63-37142号公報に記載されたコーティング組成物では必ずしも満足するハードコート膜は得られていなかった。たとえば、Al、Zr、Sn、S

bの酸化物微粒子のコロイド状分散体を1.54以上の高屈折率樹脂レンズのコーティング組成物として用いた場合、シリコン系のコーティング組成物に比べ、塗布・硬化後の干渉縞の程度を改善できる。しかしながら、AlまたはSbの酸化物微粒子を用いた場合は、コーティング被膜としての屈折率に限界があるため、1.60以上のレンズ基材に対しては干渉縞を完全に抑えることは不可能であった。これは、AlまたはSbの酸化物微粒子は、単体として1.60以上の高い屈折率を有しているものの、一般にコーティング材料として用いる際には、被膜形成成分として有機ケイ素化合物、エポキシ樹脂等を混合するため、充填率が下がり、被膜の屈折率が基材レンズよりも低くなってしまうためである。また、ZrまたはSnの酸化物微粒子は、その分散性が不安定であるため、多量に使うと透明な被膜を得ることができなかった。

【0009】一方、Ti酸化物微粒子のコロイド状分散体をコーティング用組成物として用いると、TiO<sub>2</sub>自身が前記Al、Zr、Sn、Sbの酸化物に比べ高い屈折率を有しているため、屈折率が1.60前後さらにはそれ以上の被膜を形成でき、しかも、同時に被膜の屈折率の選択の幅も広くなるという長所がある。しかしながら、TiO<sub>2</sub>は耐候性が極めて低いため、TiO<sub>2</sub>を含むコーティング組成物から形成された被膜では、被膜形成成分の有機ケイ素化合物、エポキシ樹脂成分が分解したり、さらには樹脂基材表面での被膜の劣化が生じたりして、被膜の耐久性が不十分であるという問題点があった。また、形成された被膜は基材との密着性に劣るという問題点もあった。

【0010】また、特開平2-264909号公報、特開平3-68901号公報に記載された二酸化チタンと二酸化セリウムとの複合酸化物微粒子を含むコーティング組成物、あるいは特開平5-2102号公報に記載された二酸化チタンと酸化鉄との複合酸化物微粒子を含むコーティング組成物では、二酸化チタンを単独で使ったものに比べ、耐候性は改良されるものの、必ずしも満足する耐候性を有するものではなかった。また、このような複合酸化物微粒子を含むコーティング組成物から得られる被膜には、着色するという問題点もあった。

【0011】このような情況のもと、本願発明者等は、特開平8-48940号公報にて、屈折率が1.54以上（具体的には1.59～1.66）のレンズ基材に好適に使用できるチタンと、ケイ素とジルコニウムおよび／またはアルミニウムの酸化物からなる複合酸化物微粒子とマトリックスとを含む被膜形成用塗布液を提案している。

【0012】ところで、近年、特開平9-71580号公報、特開平9-110979号公報、特開平9-255781号公報には、屈折率が1.67から1.70と高く、かつアッペ数が30を超えるエビスルフィド化合物

から得られるレンズ基材（光学材料）が提案されている。

【0013】このため、このような高屈折率かつ高アッペ数のレンズ基材にも好適に使用できる被膜形成用塗布液の開発も望まれている。

【0014】

【発明の目的】本発明は、上記のような従来技術における問題点を解決するとともに、さらに高屈折率かつ高アッペ数の基材にも好適に使用できる被膜形成用塗布液を提供するためになされたものであって、無色透明で屈折率が高く、さらに耐熱水性、耐汗性、耐候性、耐光性、耐擦傷性、耐磨耗性、耐衝撃性、可撓性および染色性に優れ、しかも基材との密着性にも優れた高屈折率膜が形成できるような被膜形成用塗布液を提供することを目的としている。また、本発明は、1.54以上の屈折率を有する樹脂レンズの表面に、無色透明で、かつ、耐久性に優れたハードコート膜が形成でき、しかもハードコート膜によって干渉縞が生じないような塗布液およびこのような高屈折率ハードコート膜が形成された厚さの薄い合成樹脂製レンズを提供することも目的としている。

【0015】

【発明の概要】本発明に係る被膜形成用塗布液は、

(A) 複合酸化物微粒子と(B)マトリックスとを含有し、前記複合酸化物微粒子が、(i)核粒子と(ii)核粒子を被覆する被覆層とからなり、(i)前記核粒子がチタンおよびスズの酸化物からなり、かつルチル型構造をとる複合固溶体酸化物からなり、(ii)前記被覆層が珪素酸化物とジルコニウムおよび／またはアルミニウムの酸化物との複合酸化物からなることを特徴としている。

【0016】このような(A)複合酸化物微粒子の(i)核粒子中に含まれるチタンおよびスズの量は、チタンをTiO<sub>2</sub>に換算し、スズをSnO<sub>2</sub>に換算したとき、TiO<sub>2</sub>/SnO<sub>2</sub>（重量比）が1/9.9～14/1の範囲にあり、(ii)被覆層中に含まれているケイ素、ジルコニウムおよびアルミニウムの量が、ケイ素をSiO<sub>2</sub>に換算し、ジルコニウムをZrO<sub>2</sub>に換算し、アルミニウムをAl<sub>2</sub>O<sub>3</sub>に換算したとき、SiO<sub>2</sub>/ZrO<sub>2</sub>（重量比）が50/50～99/1の範囲にあるか、またはAl<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/SiO<sub>2</sub>（重量比）が0.01/25～0.20/25の範囲にあることが好ましい。

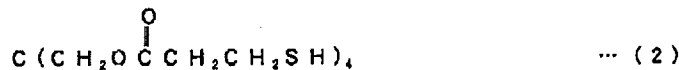
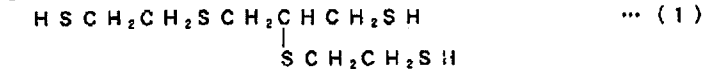
【0017】本発明に係る被膜形成用塗布液は、前記核粒子がチタンおよびスズの酸化物と、ケイ素および／またはジルコニウムの酸化物とを含む複合固溶体酸化物からなり、かつルチル型構造をとるものであってもよい。

【0018】(i)前記核粒子がチタンおよびスズの酸化物と、ケイ素および／またはジルコニウムの酸化物とを含む複合固溶体酸化物からなり、かつルチル型構造をとる複合固溶体酸化物からなるものが好ましい。

【0019】また、本発明に係る合成樹脂製レンズは、屈折率が1.54以上のレンズ基材表面に、前記複合固

溶体酸化物を含む塗布液から形成されたハードコート層を設けたことを特徴としている。このハードコート層表面には、無機物質からなる反射防止膜が積層されているもよい。

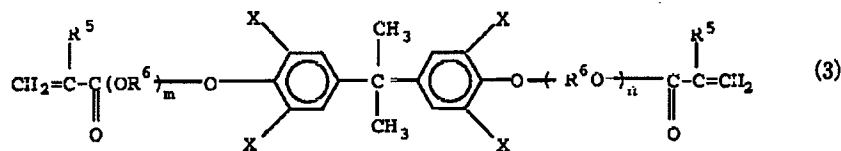
【0020】このようなレンズ基材としては、次式



【0022】式(3)で表されるモノマーと他の重合性モノマーとから得られる共重合体：

【0023】

【化6】

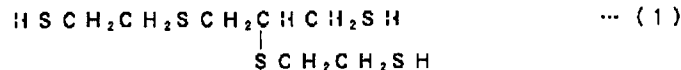


【0024】(ここで、 $\text{R}^5$ は水素原子またはメチル基、 $\text{R}^6$ は $\text{CH}_2\text{CH}_2$ 基または $\text{CH}_2\text{CH}(\text{OH})\text{CH}_2$ 基、 $\text{X}$ は、水素原子またはフッ素原子を除くハロゲン原子を表し、 $m$ および $n$ は、いずれも $m+n$ が0から8の整数から選ばれた一の整数である。)、硫黄原子と芳香族環を構成要素とする(メタ)アクリル系モノマーお

よび/またはビニル系モノマーと他の重合性モノマーとから得られる共重合体、式(4)で表される構造を2個以上有し、環状骨格を有するエピスルフィド化合物の重合体：

【0025】

【化7】



【0026】(式中、 $\text{X}$ は $\text{S}$ または $\text{O}$ を表し、この $\text{S}$ の個数は3員環を構成する $\text{S}$ と $\text{O}$ の合計に対して平均で50%以上である。)が好適に使用される。

【0027】

【発明の具体的説明】以下、本発明について、具体的に説明する。

【0028】高屈折率被膜形成用塗布液

まず、本発明に係る高屈折率被膜形成用塗布液について説明する。

【0029】本発明に係る高屈折率被膜形成用塗布液は、マトリックスと複合酸化物微粒子とからなっている。

〔(A) 複合酸化物微粒子〕本発明で使用する複合酸化物粒子は、(i)核粒子と、(ii)核粒子を被覆する被覆層とからなる。

【0030】(i)核粒子

核粒子は、チタンおよびスズの酸化物からなり、かつルチル型構造をとる複合固溶体酸化物である。このような核粒子は、X線回折による結晶粒子の大きさが約10～150Å(デバイ・シェラー法)のルチル型単結晶粒子またはルチル型単結晶粒子の多結晶体からなる(このような構造をルチル型構造という)。

【0031】核粒子の平均粒子径は、約1～100nmの範囲にあることが望ましい。

【0032】このようなルチル型構造をとる複合固溶体酸化物のX線回折図を図1～3に示す。

【0033】核粒子を構成する $\text{Ti}$ と $\text{Sn}$ の重量比は、酸化物に換算して、 $\text{TiO}_2/\text{SnO}_2$ として1/9.9～14/1、好ましくは1/5～10/1の範囲にある。このような $\text{TiO}_2/\text{SnO}_2$ の範囲にあれば、核粒子は、屈折率が高く、かつ結晶性の高いルチル型構造をとる複合固溶体酸化物となるため、高屈折率レンズ基材に用いるに好適な被膜形成用塗布液が得られる。また、 $\text{TiO}_2/\text{SnO}_2$ 重量比が1/9.9未満の場合、十分な屈折率の塗布液が得られず、 $\text{TiO}_2/\text{SnO}_2$ 重量比が14/1を超えて高い場合は結晶性の高いルチル型構造をとる複合固溶体酸化物が容易に得られず、ルチル型とアナターゼ型との混晶型の複合固溶体酸化物となることがある。

【0034】また、核粒子は、チタンおよびスズの酸化物とともに、ケイ素および/またはジルコニウムの酸化物を含んでいてもよい。核粒子中のケイ素酸化物の量は、 $(\text{TiO}_2+\text{SnO}_2)/\text{SiO}_2$ 重量比で、95/5～75/25、好ましくは90/10～80/20の

範囲にあることが好ましい。また、核粒子中のジルコニウム酸化物の量は、 $(\text{TiO}_2 + \text{SnO}_2 + \text{SiO}_2) / (\text{ZrO}_2)$  重量比で、 $90/10 \sim 99.5/0.5$ 、好ましくは  $95/5 \sim 99.3/0.7$  の範囲にあることが好ましい。この範囲でジルコニウム酸化物が含まれていると、耐候性に優れた複合酸化物微粒子が得られる。このようなルチル型構造をとる複合固溶体酸化物の屈折率は、結晶性および組成により、さらには測定方法により異なるものの、通常  $2.2 \sim 2.7$  の範囲の値を示し、 $\text{Al}$ 、 $\text{Zr}$ 、 $\text{Sn}$ 、 $\text{Sb}$  の酸化物の屈折率に比べ高い。

【0035】チタンを主成分とする核粒子は  $230 \sim 320 \text{ nm}$  の紫外線を吸収して活性化するために耐候性の低下する原因となることがあるが、核粒子に酸化ジルコニウムを複合化することで、チタンを主成分とする核粒子の活性化を防ぎ耐候性を向上させることができる。酸化ジルコニウムおよび／またはシリカを複合化することによって、従来のように酸化セリウムを複合化する以上に酸化チタンの安定性および耐候性を改良することができる。しかも、酸化ジルコニウムを使用することによって複合化した微粒子をより無色化することができる。

#### 【0036】(ii) 被覆層

被覆層は、ケイ素酸化物とジルコニウムおよび／またはアルミニウムの酸化物とからなる複合酸化物から構成される。

【0037】具体的には、被覆層は、(1) ケイ素とジルコニウムからなる(複合)酸化物、(2) ケイ素とアルミニウムからなる(複合)酸化物、(3) ケイ素とジルコニウムとアルミニウムからなる(複合)酸化物、からなるいずれかに該当する複合酸化物微粒子を意味する。

【0038】このような被覆層中の  $\text{SiO}_2 / \text{ZrO}_2$  重量比は  $99/1 \sim 50/50$  の範囲にあることが好ましく、また、 $\text{Al}_2\text{O}_3 / \text{SiO}_2$  重量比は  $0.01/25 \sim 0.20/25$  の範囲にあることが好ましい。

#### 【0039】複合酸化物微粒子

本発明で使用する複合酸化物微粒子は、核粒子(X)と被覆層(Y)の重量比(X/Y)が、 $100/0.5 \sim 100/200$ 、好ましくは  $100/1 \sim 100/100$  の範囲にあることが望ましい。

【0040】本発明で使用する複合酸化物微粒子では、少なくとも複合酸化物の一部が水和状態または水酸基を有する状態であってもよい。

【0041】本発明で用いられる複合酸化物微粒子の平均粒子径は、 $1 \sim 800 \text{ nm}$ 、好ましくは  $1 \sim 300 \text{ nm}$  であることが望ましい。特に使用する基材が合成樹脂レンズである場合は  $1 \sim 60 \text{ nm}$  の範囲にあることが好ましい。

【0042】この平均粒子径が  $800 \text{ nm}$  を超えると、得られる被膜が白濁して不透明になる傾向にあり、逆に

この平均粒子径が  $1 \text{ nm}$  未満の場合は、得られる被膜は硬度が不十分で耐擦傷性および耐磨耗性に劣り、しかも屈折率を十分に高くできないといった傾向が生じる。

【0043】このような、複合酸化物微粒子は、(A) 複合酸化物微粒子が、下記(a)～(c)の工程により調製されたものが好ましい。

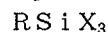
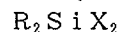
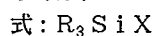
【0044】(a) 含水チタン酸のゲルまたはゾルに過酸化水素を加えて含水チタン酸を溶解し、得られたペルオキソチタン酸水溶液に、スズ化合物、および必要に応じてケイ素化合物および／またはジルコニウム化合物を添加し、ついで加熱してルチル型構造をとる複合固溶体酸化物からなる核粒子の分散液を調製する工程、(b) 核粒子の分散液にケイ素化合物と、ジルコニウム化合物および／またはアルミニウム化合物を添加したのち、加熱して、核粒子表面に被覆層を形成し、複合酸化物粒子が分散されたゾルを調製する工程、(c) 複合酸化物が分散されたゾルをさらに加熱する工程。

【0045】なお、このような(a)～(c)の工程の詳細は後述する。

【0046】上述した複合酸化物微粒子は、その表面が有機ケイ素化合物またはアミン類で処理されていることが好ましい。複合酸化物微粒子の表面を有機ケイ素化合物またはアミン類で処理して改質すると、この複合酸化物微粒子とマトリックスとを含む塗布液中で複合酸化物微粒子の分散状態が長期間にわたって安定するようになり、さらにマトリックスとして紫外線硬化樹脂を用いた場合でも、塗布液中で複合酸化物微粒子の分散状態が安定するようになる。また、有機ケイ素化合物またはアミン類で表面が改質された複合酸化物微粒子はマトリックスとの反応性や親和性などが向上し、この結果、これらで表面処理された複合酸化物微粒子を含む塗布液から得られる被膜は、表面処理されていない複合酸化物微粒子を含む塗布液から得られる被膜よりも硬度が高く、透明性、耐擦傷性、基材との密着性、耐磨耗性、可撓性および染色性などにも優れている。さらに、複合酸化物粒子が表面処理されていない場合に比較して塗布液中の複合酸化物微粒子と溶媒との親和性がより一層向上する。

【0047】複合酸化物微粒子の表面を有機ケイ素化合物で改質する際には、シランカップリング剤として知られている公知の有機ケイ素化合物を用いることができ、その種類は、本発明に係る塗布液で用いられるマトリックス、溶媒の種類などに応じて適宜選択される。

【0048】このとき、用いられる有機ケイ素化合物としては、



などで表される有機ケイ素化合物が挙げられる。

(式中、Rはアルキル基、フェニル基、ビニル基、メタ



クリロキシ基、メルカプト基、アミノ基、エポキシ基を有する有機基、Xは、加水分解性基である。)

具体的には、トリメチルシラン、ジメチルフェニルシラン、ジメチルビニルシラン、ジメチルシラン、ジフェニルシラン、メチルシラン、フェニルシラン、テトラエトキシシランなどが挙げられる。有機ケイ素化合物で処理を行うに際して、加水分解性基を未分解で行ってもあるいは加水分解して行ってもよい。また、処理後は、加水分解した有機ケイ素化合物が微粒子の-OH基と反応した状態が好ましいが、一部が残存した状態でも何ら問題がない。

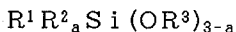
【0049】また、アミン系化合物としては、アンモニウムまたはエチルアミン、トリエチルアミン、イソプロピルアミン、n-プロピルアミン等のアルキルアミン、ベンジルアミン等のアラルキルアミン、ピペリジン等の脂環式アミン、モノエタノールアミン、トリエタノールアミン等のアルカノールアミンがある。

【0050】複合酸化物微粒子の表面を有機ケイ素化合物またはアミン系化合物で改質するには、例えばこれら化合物のアルコール溶液中に複合酸化物微粒子を混合し、所定量の水および必要に応じて触媒を加えた後、所定時間常温で放置するか、あるいは加熱処理を行うとよい。

【0051】また、これら化合物の加水分解物と複合酸化物微粒子とを水とアルコールの混合液に加えて加熱処理することによっても複合酸化物微粒子の表面をこれら化合物で改質することができる。

【0052】この際に用いられる有機ケイ素化合物またはアミン系化合物の量は、複合酸化物微粒子の表面に存在する水酸基の量などに応じて適宜選択される。

〔(B)マトリックス〕本発明に係る塗布液に含まれるマトリックスとしては、下記式：



(ここで、 $R^1$ は炭素数1から6の炭化水素基、ビニル基、メタクリロキシ基、メルカプト基、アミノ基またはエポキシ基を有する有機基、 $R^2$ は、炭素数1から4の炭化水素基、 $R^3$ 炭素数1から4の炭化水素基、アルコキシアルキル基またはアシル基、aは0または1を表す。)で表される有機ケイ素化合物、この加水分解物、該加水分解物の部分縮合物およびこれらの混合物から選ばれる1種以上(以下、(B)成分という。)が用いられる。

【0053】前記式で表される有機ケイ素化合物としては、具体的には、メチルトリメトキシシラン、エチルトリエトキシシラン、メチルトリエトキシシラン、フェニルトリエトキシシラン、ジメチルジメトキシシラン、フェニルメチルジメトキシシラン、ビニルトリメトキシシラン、ビニルトリエトキシシラン、ビニルトリス( $\beta$ -メトキシエトキシ)シラン、 $\gamma$ -グリシドキシプロピルトリメトキシシラン、 $\gamma$ -グリシドキシプロピルトリエ

トキシシラン、 $\gamma$ -グリシドキシプロピルメチルジメトキシシラン、 $\gamma$ -グリシドキシプロピルメチルジエトキシシラン、 $\beta$ -(3,4-エポキシシクロヘキシル)エチルトリメトキシシラン、 $\gamma$ -メタクリロキシプロピルトリメトキシシラン、N- $\beta$ (アミノエチル) $\gamma$ -アミノプロピルトリメトキシシラン、N- $\beta$ (アミノエチル) $\gamma$ -アミノプロピルメチルジメトキシシラン、 $\gamma$ -アミノプロピルトリエトキシシラン、N-フェニル $\gamma$ -アミノプロピルトリメトキシシラン、 $\gamma$ -メルカプトプロピルトリメトキシシラン等が挙げられる。これらは単独で用いても、2種以上を混合して用いてもよい。また、これらは無溶媒下またはアルコール等の極性有機溶媒中で、酸の存在下で加水分解して使用の方が好ましい。さらに加水分解後に前記複合酸化物微粒子と混合してもよく、また、複合酸化物微粒子と混合後に加水分解してもよい。なお、硬化被膜中に占める前記(B)成分の有機ケイ素化合物から誘導される被膜成分の割合は、10~90重量%の範囲が適当である。これは、10%以下では、基材と被膜との密着性が低下するため好ましくなく、また、90重量%以上では高屈折率の被膜が得られないことがある。

【0054】また、本発明では、マトリックスとして、アクリル系樹脂、メラミン系樹脂、紫外線硬化樹脂、ウレタン系樹脂、フォスファーゲン系樹脂等一般の塗料用樹脂を用いることもできる。このような塗料用樹脂を含む塗布液を用いて基材上に形成された高屈折率被膜は、無色、透明であって、耐候性、染色性、可撓性に優れ、しかも被膜の屈折率を基材の屈折率と等しくできる。さらに上記の塗料用樹脂をマトリックスとして用いた被膜形成用塗布液は、プラスチックレンズとハードコート膜との間の衝撃を吸収するプライマー膜形成用塗布液として好適に用いることができる。なお、このようなプライマー膜として用いる場合には、塗料用樹脂として、特にウレタン系樹脂が好ましく用いられる。

〔その他の塗布液成分〕本発明に係る塗布液には、前記(A)複合酸化物粒子および(B)マトリックスとともに次のような(C)~(G)成分の少なくとも1種以上を含んでいてもよい。

〔(C)成分〕

(C)成分は、式： $Si(OR^4)_4$ で表される四官能有機ケイ素化合物の加水分解物および/または部分縮合物の1種以上である(ここで、 $R^4$ は炭素数1から8の炭化水素基、アルコキシアルキル基またはアシル基を表す)。

【0055】前記式で表される有機ケイ素化合物は、形成される被膜の屈折率を、被膜の透明性を維持したまま容易に調整し、さらに塗布液塗布後の被膜の硬化速度を速める目的で用いられる。(C)成分を用いることで硬化後の被膜の屈折率を基材レンズの屈折率に応じて適宜調整することができ、かつ複合酸化物の含有量がある程

度低下しても反射防止膜の密着性を得ることができる。さらにこの(C)成分として四官能有機ケイ素化合物をコーティング組成物中に配合すると、被膜形成時の硬化速度が速くなり、特に生地レンズから染色剤が抜け易い含硫ウレタン系樹脂のような基材に被膜を形成する際に、染色剤抜け量を抑え、被膜形成前後の染色レンズの色調変化を小さくすることができる。

【0056】このような四官能有機ケイ素化合物としては、具体的にはテトラメトキシシラン、テトラエトキシシラン、テトラプロポキシシラン、テトライソプロポキシシラン、テトラブトキシシラン、テトラフェノキシシラン、テトラアセトキシシラン、テトラアリロキシシラン、テトラキス(2-メトキシエトキシ)シラン、テトラキス(2-エチルブトキシシラン)、テトラキス(2-エチルヘキシロキシ)シラン等が挙げられる。これらは単独で用いても、2種以上を混合して用いてもよい。また、これらは無溶媒下またはアルコール等の有機溶媒中で、酸の存在下で加水分解して使用するのが好ましい。

【0057】なお、硬化被膜中に占める前記(C)成分の割合は、50重量%未満であることが望ましい。なお、(C)成分の割合が、50重量%以上になると硬化後の被膜にクラックが入りやすくなることがある。

(D)成分：(D)成分は、Si、Al、Sn、Sb、Ta、Ce、La、Fe、Zn、W、ZrおよびInから選ばれる1以上の元素の酸化物微粒子、またはSi、Al、Sn、Sb、Ta、Ce、La、Fe、Zn、W、Zr、InおよびTiから選ばれる2以上の元素の酸化物から構成される複合酸化物微粒子(ただし、Ti、Sn、SiのいずれかとこれにZrおよび/またはAlの酸化物から構成される複合酸化物微粒子は除く。)である。

【0058】このような(D)成分は、得られる被膜の屈折率、基材との密着性、染色性、耐熱性等を向上させるために用いられる。

【0059】具体的に(D)成分としては、 $\text{SiO}_2$ 、 $\text{Al}_2\text{O}_3$ 、 $\text{SnO}_2$ 、 $\text{Sb}_2\text{O}_5$ 、 $\text{Ta}_2\text{O}_5$ 、 $\text{CeO}_2$ 、 $\text{La}_2\text{O}_3$ 、 $\text{Fe}_2\text{O}_3$ 、 $\text{ZnO}$ 、 $\text{WO}_3$ 、 $\text{ZrO}_2$ 、 $\text{In}_2\text{O}_3$ 等の無機酸化物微粒子が水または有機溶媒にコロイド状に分散したものが使用される。また、これらの酸化物の成分元素を2種以上含む酸化物によって構成される複合酸化物微粒子が水または有機溶媒にコロイド状に分散したものをを使用することもできる。いずれの場合においても粒子径は約1~30 $\mu\text{m}$ が好適である。なおこのような(D)成分の使用量は、目的とする被膜性能により適宜選択される。

【0060】さらに、これらの微粒子の塗布液中での分散安定性を高めるため、前記と同様な方法で微粒子表面を有機ケイ素化合物またはアミン系化合物で処理したものをを使用することもできる。

(E)成分：(E)成分は、多官能性エポキシ化合物、多価アルコール、多価カルボン酸および多価カルボン酸無水物から選ばれる1種以上の化合物である。この(E)成分は、形成される被膜の染色性を向上させたり、あるいは耐久性を改良させたりするために使用される。

【0061】多官能性エポキシ化合物としては、(ポリ)エチレングリコール、プロピレングリコール、ポリプロピレングリコール、ネオペンチルグリコール、カテコール、レゾルシノール、アルキレングリコール等の二官能性アルコールのジグリシジルエーテル、グルセリン、トリメチロールプロパン等の三官能性アルコールのジまたはトリグリシジルエーテルなどが挙げられる。

【0062】多価アルコールとしては、(ポリ)エチレングリコール、プロピレングリコール、ポリプロピレングリコール、ネオペンチルグリコール、カテコール、レゾルシノール、アルキレングリコール等の二官能性アルコール、グルセリン、トリメチロールプロパン等の三官能性アルコール、ポリビニルアルコールなどが挙げられる。

【0063】多価カルボン酸としては、マロン酸、コハク酸、アジピン酸、アゼライン酸、マレイン酸、オルソフタル酸、テレフタル酸、フマル酸、イタコン酸、オキサロ酢酸などが挙げられる。

【0064】多価カルボン酸無水物としては、無水コハク酸、無水マレイン酸、無水イタコン酸、1,2-ジメチルマレイン酸無水物、無水フタル酸などが挙げられる。

【0065】硬化被膜中に占める前記(E)成分から誘導される被膜成分の割合は、40重量%未満以下であることが望ましい。(E)成分の量が40重量%以上になると硬化後の被膜とその上に形成される反射防止膜との密着性が低下することがある。

(F)成分：F成分のヒンダードアミン系化合物は、形成される被膜の染色性の向上を目的として用いられる。F成分としては、具体的には、ビス(2,2,6,6-テトラメチル-4-ピペリジル)セバケート、1-[2-[3-(3,5-ジ-*t*-ブチル-4-ヒドロキシフェニル)プロピオニルオキシ]エチル]-4-[3-(3,5-ジ-*t*-ブチル-4-ヒドロキシフェニル)プロピオニルオキシ]-2,2,6,6-テトラメチルピペリジン、8-ベンジル-7,7,9,9-テトラメチル-3-オクチル-1,3,8-トリアザスピロ[4,5]ウンデカン-2,4-ジオン、4-ベンゾイルオキシ-2,2,6,6-テトラメチルピペリジン、8-アセチル-3-ドデシル-7,7,9,9-テトラメチル-1,3,8-トリアザスピロ[4,5]ウンデカン-2,4-ジオン、コハク酸ジメチル・1-(2-ヒドロキシエチル)-4-ヒドロキシ-2,2,6,6-テトラメチルピペリジン重縮合物、ポリ[[6-(1,1,3,3-テトラメチルブチル)アミノ-1,3,5-トリアジン-2,4-ジイル][2,2,6,6-テトラメチル-4-ピペリジル]イミノ]ヘキサメチレン[(2,2,6,6-テトラメチル-4-ピペリジ

ル)イミノ}}、N,N'-ビス(3-アミノプロピル)エチレンジアミン・2,4-ビス[N-ブチル-(1,2,2,6,6-ペンタメチル-4-ピペリジル)アミノ]-6-クロロ-1,3,5-トリアジン縮合物、2-(3,5-ジ-*n*-ブチル-4-ヒドロキシベンジル)-2-*n*-ブチルマロン酸ビス(1,2,2,6,6-ペンタメチル-4-ピペリジル)などが挙げられる。

【0066】(F)成分の使用量の上限としては、塗布液中の全固形分に対して3重量%以下の量で用いられることが望ましく、これ以上の使用量になると、硬化被膜の硬度、耐温水性等が低下することがある。

(G)成分：(G)成分は、アミン類、アミノ酸類、金属アセチルアセトナート、有機酸の金属塩、過塩素酸類、過塩素酸類の塩、酸類および金属塩化物から選ばれる1種以上の化合物である。この(G)成分は、シラノールまたはエポキシ基の硬化を促進するために用いられる硬化触媒である。このような(G)成分を用いることによって被膜の硬化速度を速めることができる。

【0067】このような(G)成分の具体例としては、*n*-ブチルアミン、トリエチルアミン、グアニジン、ビグアニジドなどのアミン類、グリシンなどのアミノ酸類、アルミニウムアセチルアセトナート、クロムアセチルアセトナート、チタニアセチルアセトナート、コバルトアセチルアセトナートなどの金属アセチルアセトナート、酢酸ナトリウム、ナフテン酸亜鉛、ナフテン酸コバルト、オクチル酸亜鉛、オクチル酸スズなどの有機酸の金属塩類、過塩素酸、過塩素酸アンモニウム、過塩素酸マグネシウムなどの過塩素酸類あるいはその塩、塩酸、リン酸、硝酸、パラトルエンスルホン酸などの酸、または $\text{SnCl}_2$ 、 $\text{AlCl}_3$ 、 $\text{FeCl}_3$ 、 $\text{TiCl}_4$ 、 $\text{ZnCl}_2$ 、 $\text{SbCl}_3$ などのルイス酸である金属塩化物などが挙げられる。

【0068】このような(G)成分は、塗布液の組成等により種類・使用量が適宜選択されて使用される。なお使用量の上限としては、塗布液中の固形分に対して5重量%以下で用いるのが望ましく、これ以上では硬化被膜の硬度、耐温水性等が低下し、望ましくない。

【0069】さらに、本発明に係る塗布液には、塗布性、塗布液から基材上に形成される被膜の性能を改良するため、必要に応じて、少量の界面活性剤、帯電防止剤、紫外線吸収剤、酸化防止剤、分散染料、油溶染料、蛍光染料、顔料、フォトクロミック化合物、チクソトロピー剤などを添加してもよい。

溶媒：本発明に係る被膜形成用塗布液では、前記のような各成分が、水に分散または溶解している。溶媒として、塗布液に含まれている固形分濃度を調整したり、塗布液の表面張力、粘度、蒸発速度等を調整する目的で、有機溶媒を用いてもよい。

【0070】用いられる有機溶媒としては、具体的には、メタノール、エタノール、イソプロピルアルコール等のアルコール類、メチルセロソルブ、エチルセロソル

ブ等のセロソルブ類、エチレングリコールなどのグリコール類、酢酸メチル、酢酸エチルなどのエステル類、ジエチルエーテル、テトラヒドロフランなどのエーテル類、アセトン、メチルエチルケトンなどのケトン類、ジクロルエタンなどのハロゲン化炭化水素類、トルエン、キシレンなどの芳香族炭化水素類、カルボン酸類およびN,N-ジメチルホルムアミドなどが挙げられる。これらの溶媒は2種以上を混合して使用してもよい。

【0071】本発明に係る被膜形成用塗布液中に、前記(A)複合酸化物微粒子が、0.25~63重量%、好ましくは1~40重量%の量で含まれていることが望ましい。また、(B)マトリックスは、0.5~66.5重量%、好ましくは2~40重量%の量で含まれていることが望ましい。

【0072】被膜形成用塗布液の製造方法

本発明に係る被膜形成用塗布液は、種々の方法で調製された微粉末状またはゾル状の複合酸化物微粒子を用いて塗布液が調製されるが、ゾル状の複合酸化物微粒子が水および/または有機溶媒に分散したゾルを調製し、このゾルを用いて塗布液を調製することが好ましい。

【0073】このような複合酸化物ゾルの調製法は特に制限されないが、以下に示す(a)核粒子分散液調製工程、(b)複合酸化物粒子分散ゾル調製工程、(c)ゾル加熱工程によって調製することが望ましい。

(a)核粒子分散液調製工程

まず、従来から公知の方法で水和酸化チタンのゲルまたはゾルを調製する。水和酸化チタンのゲルは、たとえば塩化チタン、硫酸チタンなどのチタン塩の水溶液にアルカリを加えて中和し、洗浄することによって得ることができる。また水和酸化チタンゾルは、チタン塩の水溶液をイオン交換樹脂に通して陰イオンを除去するか、あるいはチタンアルコキシドを加水分解することによって得ることができる。この時得られたゲルまたはゾル中の水和酸化チタン粒子の比表面積は $150\text{m}^2/\text{g}$ 以上、好ましくは $155\text{m}^2/\text{g}$ 以上であることが好ましい。

【0074】ここでいう水和酸化チタンとは、前記のような方法で得られる酸化チタンの水和物あるいはチタン水酸化物(水酸化チタン)または含水チタン酸を含む総称である。

【0075】なお、ゲルまたはゾル中の水和酸化チタン粒子の比表面積は、ゲルまたはゾルを乾燥し、 $280^\circ\text{C}$ で16時間焼成した粉末を、BET法により測定した値である。

【0076】次に、前記のようにして得られた水和酸化チタンゾルまたはゲルに、過酸化水素を加えて水和酸化チタンを溶解して均一な水溶液(以下チタン酸水溶液とすることがある)を調製する。このとき、水和酸化チタンゾルおよび水和酸化チタンゲルを混合して使用してもよい。また、チタン酸水溶液を調製するに際し、必要に応じて約 $50^\circ\text{C}$ 以上に加熱あるいは攪拌することが好ま

しい。

【0077】水和酸化チタンの濃度が高くなりすぎると、その溶解に長時間を必要とし、さらに未溶解状態のゲルが沈殿したり、あるいは得られる水溶液が粘調になることがある。このため  $TiO_2$  濃度としては、約10重量%以下、好ましくは約5重量%以下であることが望ましい。

【0078】添加される過酸化水素の量は、 $H_2O_2/TiO_2$  重量比で1以上、望ましくは2～6の範囲である。このような  $H_2O_2/TiO_2$  重量比であれば、水和酸化チタンを完全に溶解させることができる。なお、 $H_2O_2/TiO_2$  重量比が1未満であると、水和酸化チタンが完全に溶解せず、未反応のゲルまたはゾルが残存することがある。なお  $H_2O_2/TiO_2$  重量比は大きくなると、水和酸化チタンの溶解が早くなり、反応が短時間で終了するものの、過剰に過酸化水素を使用しても、未反応の過酸化水素が系内に大量に残存するのみで、経済性に乏しくなる。

【0079】このような量で過酸化水素を使用すると、水和酸化チタンは0.5～20時間で完全に溶解する。

【0080】次いで、得られたチタン酸水溶液にスズ化合物を添加する。

【0081】スズ化合物としては、塩化スズ、硝酸スズ等のスズ塩、スズ酸カリ等のスズ酸塩、または酸化物、水酸化物が用いられる。

【0082】これらのスズ化合物は、通常、水溶液の形態で添加するが、粉末状で添加してもよい。さらには、酸化スズ水和物のゲルまたはゾルを加えてもよい。

【0083】スズ化合物の添加量は、酸化物に換算した重量比で  $TiO_2/SnO_2$  が  $1/9.9 \sim 14/1$  好ましくは  $2/9.9 \sim 10/1$  の範囲から選ばれる。

【0084】重量比が  $1/9.9$  未満の場合は充分な屈折率が得られず、 $14/1$  を超えて高い場合は結晶性の高いルチル型構造をとる複合固溶体酸化物が容易に得られないことがあり、アナターゼ型の酸化チタンとなることもあるので好ましくない。

【0085】スズ化合物を添加した混合溶液は、次いで約50℃以上好ましくは80℃以上の温度に加熱し、加水分解すれば目的のルチル型構造をとる複合固溶体酸化物のゾル（核粒子分散ゾル）が得られる。

【0086】なお、複合固溶体酸化物とは、複数成分からなる結晶性酸化物であって、結晶格子の金属原子が互いに置換状態（すなわち固溶状態）にあるものをいう。このような金属原子が互いに置換状態にある結合モデルを以下に例示する。

【0087】 $O-M1-O-M2-O$

$O-M1-O-M2-O-M3-O$

$O-M1-O-M2-O-M3-O-M4-O$

（M1、M2、M3およびM4は、互いに異なる複数の金属原子であり、結合順序は上記に限定されない）

チタン酸水溶液とスズ化合物の混合方法としては、特に制限はなく、所定量のチタン酸水溶液とスズ化合物とを一時に混合してもよく、またチタン酸水溶液とスズ化合物の一部ずつを最初に混合して加熱し、その後残りのチタン酸水溶液を加える方法もとる得る。

【0088】また、スズ化合物の混合時期は、必ずしも水和酸化チタンが過酸化水素に溶解した後である必要はなく、過酸化水素に溶解前のゲルまたはゾルの段階で混合してもよく、さらには水和酸化チタンのゲルまたはゾルの調製時に混合してもよい。要するにチタン酸水溶液を加熱加水分解する際に、前述のスズ化合物が反応系に存在していればよい。

【0089】本発明では、チタン酸水溶液とスズ化合物との混合水溶液に、さらにケイ素化合物またはジルコニウム化合物を共存させて、加熱、加水分解してもよい。ケイ素化合物またはジルコニウム化合物を共存させるとルチル型構造をとる複合固溶体酸化物ゾルの安定性を増すことが可能となり、さらには、また最終的に得られる被膜の硬度を増すことができる場合がある。

【0090】ケイ素化合物またはジルコニウム化合物を添加する場合には、ケイ素化合物、ジルコニウム化合物の添加量は、酸化物換算の重量比で  $(TiO_2+SnO_2)/SiO_2$  重量比で、 $95/5 \sim 75/25$ 、好ましくは  $90/10 \sim 80/20$  の範囲、または  $(TiO_2+SnO_2+SiO_2)/(ZrO_2)$  重量比で、 $90/10 \sim 99.5/0.5$ 、好ましくは  $95/5 \sim 99.3/0.7$  の範囲にあることが好ましく、ケイ素化合物としては、水ガラスなどのアルカリ金属ケイ酸塩、あるいはアルカリ金属ケイ酸塩水溶液を脱アルカリして得られるケイ酸液、またはシリカゲル、シリカゾル等、ジルコニウム化合物としては、無機塩、有機塩、酸化物、水酸化物、およびアルコキシド類などが挙げられる。

【0091】ケイ素化合物またはジルコニウム化合物を添加した混合溶液は、次いで前記と同様に約50℃以上、好ましくは80℃以上の温度に加熱し、加水分解するとケイ素またはジルコニウムを含むルチル型構造をとる複合固溶体酸化物のゾル（核粒子分散ゾル）が得られる。

【0092】ケイ素化合物および/またはジルコニウム化合物の添加時期および混合方法としては、特に制限はなく、所定量のケイ素化合物および/またはジルコニウム化合物を、前記におけるスズ化合物の添加の前でも、同時でも、後でもよく、スズ化合物を添加して高温で加熱した後に添加してもよい。またその際一時に混合してもよく、分割して一部ずつを順次混合してもよい。

【0093】このようにして得られたルチル型構造をとる複合固溶体酸化物のゾル中に分散粒子は、X線回折による結晶粒子の大きさが約10～150Å（デバイ・シェラー法）のルチル型単結晶粒子またはこれらの多結晶体からなり、平均粒子径が約1～100nmの範囲に

あるきわめて均一な粒子が分散したゾルである。

#### (b) 複合酸化物粒子分散ゾル調製工程

以上のようにして得られたルチル構造をとる複合固溶体酸化物の核粒子分散ゾルに、ジルコニウム化合物および／またはアルミニウム化合物とケイ素化合物とを所定量添加して混合する。この際に用いられるケイ素化合物としては、シリカゲル、シリカゾル、ケイ酸液、アルカリ金属ケイ酸塩、シリコンアルコキシドなどが挙げられ、ジルコニウム化合物、アルミニウム化合物は、無機塩、有機塩、酸化物、水酸化物およびアルコキシド類から選ばれるのが好ましい。これらは、好ましくは水溶液またはスラリーの状態で用いられる。例えば、ジルコニウム化合物について説明すると、ジルコニウム塩を加水分解して得られるジルコニウムの水和酸化物に過酸化水素を加えることによって得られたジルコニウムの水和酸化物が溶解した水溶液が好ましく用いられる。

【0094】得られたルチル型構造をとる複合固溶体酸化物分散ゾルと、前記ジルコニウム化合物および／またはアルミニウム化合物とケイ素化合物とを混合した混合物をアルカリ性に保持しながら、80℃以上、好ましくは85～98℃に加熱すると、ルチル型構造をとる複合固溶体酸化物核微粒子の表面が、ジルコニウム、アルミニウムから選ばれる少なくとも1種の酸化物と酸化ケイ素で被覆された複合酸化物微粒子が分散したゾルが得られる。

【0095】また、たとえば、前記ルチル型構造をとる複合固溶体酸化物分散ゾルとケイ素化合物との混合物をアルカリ性に保持して80℃以上に加熱して酸化ケイ素で被覆された複合酸化物微粒子が分散したゾルを調製したのち、このゾルに、ジルコニウム化合物、アルミニウム化合物から選ばれる少なくとも1種の化合物を添加して80℃以上に加熱すると、ルチル型構造をとる複合固溶体酸化物核微粒子の表面が酸化ケイ素で被覆され、この酸化ケイ素の表面が、酸化ジルコニウム、酸化アルミニウムから選ばれる少なくとも1種の酸化物で被覆された複合酸化物微粒子が分散したゾルが得られる。

#### (c) 加熱処理工程

こうして得られた複合酸化物微粒子が分散したゾルを、通常80～300℃、好ましくは85～200℃に加熱する。

【0096】加熱することによって、より安定なゾルを得ることができる。

【0097】本発明に係る塗布液は、前記のようにして得られた複合酸化物微粒子をマトリックスおよび必要に応じてその他の成分と混合することによって得られる。

【0098】本発明に係る塗布液を製造する際に、前記のようにして得られた加熱処理後の複合酸化物微粒子分散ゾルをそのまま用いる場合、必要に応じてこの複合酸化物微粒子分散ゾルを濃縮してもよく、また、この複合酸化物微粒子分散ゾルの溶媒を有機溶媒に置換してオル

ガノ化してもよく、さらに溶媒置換後の混合液を濃縮してもよい。

【0099】この際、複合酸化物微粒子分散ゾルを、直接所定の有機溶媒等に分散しても良いが、あらかじめ有機溶媒と溶媒置換したのち、分散してもよい。

【0100】本発明に係る塗布液中に含まれている複合酸化物微粒子の量は、複合酸化物微粒子中に含まれているチタンを $TiO_2$ に換算し、ケイ素を $SiO_2$ に換算し、ジルコニウムを $ZrO_2$ に換算し、アルミニウムを $Al_2O_3$ に換算した時、これらの合計換算重量が、マトリックス100重量部に対して5～900重量部、好ましくは10～500重量部であることが好ましい。

【0101】本発明に係る被膜形成用塗布液を製造する際には、前記(a)～(c)工程を経た後、洗浄・乾燥して粉末状として取り出した複合酸化物微粒子を用いてもよい。

#### 【0102】被膜付基材

次いで、本発明に係る被膜付基材について説明する。

【0103】本発明に係る被膜付基材は、基材と、基材表面に前記本発明に係る塗布液から形成された高屈折率被膜または高屈折率ハードコート膜とを有している。

【0104】前記基材としては、ガラス、プラスチックなどからなる各種基材が用いられ、具体的には、眼鏡レンズ、カメラなどの各種光学レンズ、各種表示素子フィルター、ルッキンググラス、窓ガラス、自動車などの塗料膜、および自動車などに用いられるライトカバーが挙げられる。

【0105】これらの基材表面に形成される被膜の膜厚は、被膜付基材の用途によって異なるが、0.05～30μmが好ましい。

【0106】本発明に係る被膜付基材は、上述したような基材表面に本発明に係る塗布液をディッピング法、スピナー法、スプレー法あるいはフロー法などの方法で塗布・乾燥して被膜を形成し、次いでこのようにして基材表面に形成された被膜を基材の耐熱温度以下に加熱することによって製造することができる。特に熱変形温度が100℃未満のレンズ基材に対しては治工具でレンズ基材を固定する必要のないスピナー法が好適である。また、被膜形成用基材が樹脂レンズである場合、基材上に塗布液を塗布した後、40～200℃の温度で、数時間加熱乾燥することにより、被膜を形成することが望ましい。

【0107】なお、塗布液のマトリックス成分として紫外線硬化樹脂を用いた場合には、塗布液を基材表面に塗布した後、この塗布液が塗布されている基材表面に所定の波長を有する紫外線を照射し、硬化する方法で本発明に係る被膜付基材を製造することができる。

【0108】さらに、本発明に係る被膜付基材を製造するに際し、基材、たとえばレンズ基材と被膜との密着性を向上させる目的で、基材表面を予めアルカリ、酸また

は界面活性剤で処理したり、無機または有機微粒子で研磨処理したり、プライマー処理またはプラズマ処理を行ってもよい。

【0109】また、本発明に係る被膜付基材としては、プライマー膜を、基材とハードコート層との間に有するものであってもよい。

【0110】屈折率が高い光学材料を使用したプラスチックレンズではレンズの厚さも薄くなり、表面に前記したようなハードコート層（膜）を形成し、さらにこのハードコート膜上に反射防止を目的にマルチコート層が形成されている。このマルチコート層形成工程でプラスチックレンズ基材に歪みが生じ、落下などの衝撃によりレンズが割れやすくなることがあり、このためプラスチックレンズとハードコート膜の間に衝撃を吸収する柔軟なプライマー膜が設けられている。

【0111】プライマー膜の屈折率は、基材の屈折率と等しくないと干渉縞が生じることがあるが、本発明に係る被膜形成用塗布液のうち、(B)マトリックス成分として、前記したように塗料用樹脂を含む被膜形成用塗布液を使用すれば、基材の屈折率と同程度のプライマー膜を形成することができる。

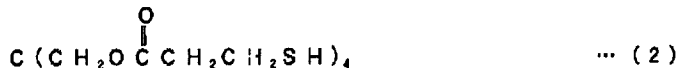
【0112】なお、このようなプライマー膜を形成する場合、前記したような方法によって塗布液を塗布したのち、被膜を硬化する。

【0113】合成樹脂製レンズ

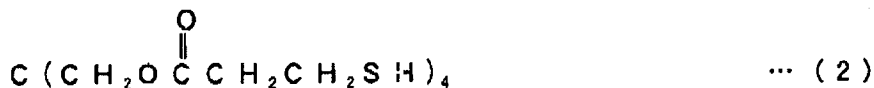
次いで、本発明に係る合成樹脂製レンズについて説明する。

【0114】本発明に係る合成樹脂製レンズは、屈折率が1.54以上の樹脂レンズ基材の表面に、前記複合酸化物微粒子とマトリックスとして上述した(B)成分を含み、さらに上述した(C)～(G)成分の少なくとも1種以上を含有する塗布液（以下、本発明のコーティング組成物という。）から形成された高屈折率被膜（ハードコート膜）を有することを特徴としている。

【0115】外観および耐久性に優れた薄型合成樹脂製



【0122】で表される4-メルカプトメチル-3,6-ジチオ-1,8-オクタジチオールおよび／または下記式(2)：



【0124】で表されるペンタエリスリトールテトラ(3-メルカプトプロピオネート)のチオール化合物の混合液をガラス型とガasketとからなるモールド中に注入し、加熱重合することによって得られる。このような含硫ウレタン系樹脂の屈折率は、通常、1.58～1.66の範囲にある。

レンズを得るため、レンズ基材の屈折率が1.54以上のものが好ましく、さらに透明性、染色性、耐熱性、吸水性、曲げ強度、耐衝撃性、耐候性、加工性などの点から所望の特性を満足できる基材レンズとして、含硫ウレタン系や(メタ)アクリル系、エビスルフィド系レンズ基材が好適であり、特に特開平9-71580号公報、特開平9-110979号公報、特開平9-255781号公報に開示された屈折率が1.67から1.70と高く、かつアップ数が30を超えるエビスルフィド化合物から得られるレンズ基材が好適である。

【0116】さらに、このようなハードコート層上に、無機物からなる単層・多層の反射防止膜を設けてもよく、反射防止膜を形成することにより、反射の低減、透過率の向上を図ることができ、眼鏡レンズとしての機能をより向上させることができる。無機物質としては、SiO、SiO<sub>2</sub>、Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>、TiO<sub>2</sub>、ZrO<sub>2</sub>、Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、MgF<sub>2</sub>、Ta<sub>2</sub>O<sub>3</sub>等を用い、真空蒸着法等の薄膜形成方法により反射防止膜を形成することができる。

【0117】さらにまた、前記ハードコート層上に透明被膜・反射防止膜を設けた場合には、基材とハードコート層の間にプライマー膜を設けることによって、耐衝撃性や密着性を向上させることができる。この時のプライマー膜は、マトリックスとして塗料用樹脂好ましくはウレタン系塗料用樹脂を含む被膜形成用塗布液によって形成することができる。

【0118】以下に、このような本発明に係る合成樹脂レンズに使用されるレンズ基材について詳しく説明する。

【0119】本発明ではレンズ基材として、含硫ウレタン系樹脂レンズを使用することができる。

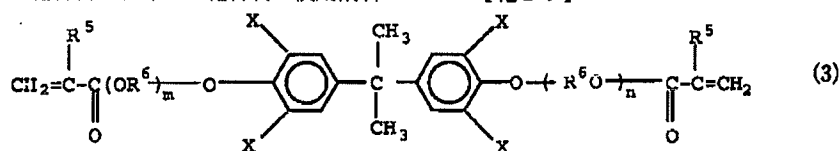
【0120】含硫ウレタン系樹脂レンズは、ポリイソシアネート化合物と下記式(1)：

【0121】  
【化8】

【0123】  
【化9】

【0125】ポリイソシアネート化合物としては、トリレンジイソシアネート、ジフェニルメタンジイソシアネート、ポリメリックジフェニルメタンジイソシアネート、トリレンジイソシアネート、ナフトレンジイソシアネート、ヘキサメチレンジイソシアネート、イソホロジイソシアネート、キシリレンジイソシアネート、水添キ

シリレンジイソシアネート、水添ジフェニルメタンジイソシアネート、テトラメチルキシリレンジイソシアネート、2,5-ビス(イソシアネートメチル)ビスクロ[2,2,1]ヘプタン、2,6-ビス(イソシアネートメチル)ビスクロ[2,2,1]ヘプタン、3,8-ビス(イソシアネートメチル)トリシクロ[5,2,1,0]<sup>2,6</sup>-デカン、3,9-ビス(イソシアネートメチル)トリシクロ[5,2,1,0]<sup>2,6</sup>-デカン、4,8-ビス(イソシアネートメチル)トリシクロ[5,2,1,0]<sup>2,6</sup>-デカン、4,9-ビス(イソシアネートメチル)トリシクロ[5,2,1,0]<sup>2,6</sup>-デカン、ダイマー酸ジイソシアネート等のポリイソシアネート化合物およびこれらの化合物のアロファネート変性体、ビュレット変性体、イソシアヌレート変性体などが挙げられ、単独であるいは2種以上の混合物として用いてもよい。また、ポリイソシアネート化合物とチオール化合物の使用割合



【0128】(ここで、R<sup>5</sup> は水素原子またはメチル基、R<sup>6</sup> はCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>基またはCH<sub>2</sub>CH(OH)CH<sub>2</sub>基、Xは、水素原子またはフッ素原子を除くハロゲン原子を表し、mおよびnは、いずれもm+nが0から8の整数から選ばれた一の整数である。)

このような(メタ)アクリル樹脂の屈折率は、通常、1.58~1.66の範囲にある。

【0129】前記式(3)で表される(メタ)アクリルモノマーとしては、2,2-ビス(3,5-ジブロム-4-(メタ)アクリロイルオキシエトキシフェニル)プロパン、2,2-ビス(4-(メタ)アクリロイルオキシエトキシフェニル)プロパン、2,2-ビス[4-(β-ヒドロキシエー(メタ)アクリロイルオキシエトキシフェニル)プロボキシフェニル]プロパン等が挙げられる。

【0130】また同時に用いられる他の重合性モノマーとしては、スチレン、クロロスチレン、ブロモスチレン、α-メチルスチレン等の芳香族単官能性ビニルモノマー、ジビニルベンゼンまたはその塩素・臭素置換された誘導体等の芳香族多官能性ビニルモノマー、メチル(メタ)アクリレート、エチル(メタ)アクリレート、2-ヒドロキシエチル(メタ)アクリレート、グリシジルメタアクリレート、ベンジルメタアクリレート、フェノキシメタアクリレート、シクロヘキシルメタアクリレート等の単官能性(メタ)アクリレートモノマー；エチレングリコールジ(メタ)アクリレート、ジエチレングリコールジ(メタ)アクリレート、トリエチレングリコールジ(メタ)アクリレート、テトラエチレングリコールジ(メタ)アクリレート、プロピレングリコールジ(メタ)アクリレート、ジプロピレングリコールジ(メタ)アクリレート、ブタンジオールのジ(メタ)アクリ

は、NCO/SH(官能基)モル比が、通常、0.5~3.0、好ましくは0.5~1.5の範囲内である。また、内部離型剤、鎖延長剤、架橋剤、光安定剤、紫外線吸収剤、酸化防止剤、例えば分散染料、油溶染料等の着色剤、反応触媒などを原料中に適宜添加することもできる。こうして得られた含硫ウレタン系樹脂レンズ基材に、本発明のコーティング組成物からなる硬化被膜を設けることで、外観も良好で各種被膜耐久性に優れ、屈折率・アッペ数が高く衝撃強度も強いという特徴を有する眼鏡用レンズを提供することができる。

【0126】また、本発明ではレンズ基材として、次式(3)で表され(メタ)アクリル樹脂レンズを使用することもできる。

【0127】

【化10】

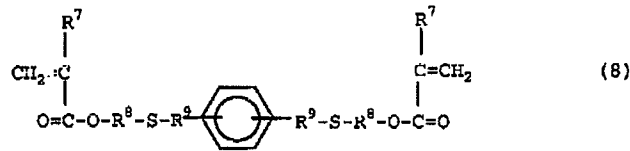
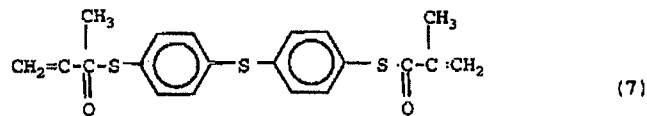
レート等の多官能性(メタ)アクリルモノマー、さらには前記式(1)または(2)で表されるチオール化合物、ペンタエリスリトール、テトラ(メルカプトアセテート)等のチオール化合物が挙げられる。これらのモノマーは、2種以上を同時に使用することも可能である。

【0131】成形する際に、前記式(3)で表される(メタ)アクリルモノマー20~80重量%と、その他の重合性モノマー80~20重量%とからなる組成物をガラス型とガasketとからなるモールド中に注入し、熱重合および/または光重合を行う。このとき、有機過氧化物、アゾ化合物等の一般的な熱重合開始剤および/またはアセテフェノン系、ベンゾイン系、ベンゾフェノン系等の一般的な光重合開始剤、架橋剤、光安定剤、紫外線吸収剤、酸化防止剤、分散染料・油溶染料・顔料等の着色剤などを適宜添加することができる。こうして得られた(メタ)アクリル樹脂レンズ基材上に本発明のコーティング組成物からなる硬化被膜を設けることで、外観も良好で各種被膜耐久性に優れ、かつ屈折率が高く曲げ強度に優れるという特徴を有する眼鏡用レンズを提供することができる。

【0132】また、本発明ではレンズ基材として、硫黄原子と芳香族環を構成要素とする(メタ)アクリル系モノマーおよび/またはビニル系モノマーと他の重合性モノマーとから得られる共重合体を使用することもできる。なお、硫黄原子と芳香族環を構成要素とする(メタ)アクリル系モノマーおよび/またはビニル系モノマーとしては次式(7)および(8)で表される化合物等が挙げられる。

【0133】

【化11】



【0134】(ここで、 $\text{R}^7$  は水素原子またはメチル基、 $\text{R}^8$  および  $\text{R}^9$  はそれぞれ炭素数1～9のアルキレン基を表す。)

その他の重合性モノマーとしては、前記(メタ)アクリルモノマーから誘導された重合体単位を含む共重合体を得る際に用いた芳香族単官能性ビニルモノマー、芳香族多官能性ビニルモノマー、単官能性(メタ)アクリレートモノマー、多官能性(メタ)アクリルモノマー、チオール化合物などの1種または2種以上が用いられる。

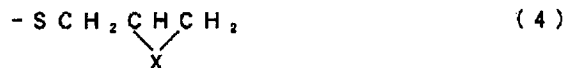
【0135】成形する際には、硫黄原子と芳香族環を構成要素とする(メタ)アクリル系モノマーおよび/またはビニル系モノマー20～80重量%と、その他の重合性モノマー80～20重量%とからなる組成物をガラス型とガasketとからなるモールド中に注入し、熱重合および/または光重合を行う。この際、有機過酸化物、

アゾ化合物等の一般的な熱重合開始剤および/またはアセトフェノン系、ベンゾイン系、ベンゾフェノン系等の一般的な光重合開始剤、架橋剤、光安定剤、紫外線吸収剤、酸化防止剤、分散染料・油溶染料・顔料等の着色剤などを適宜添加することができる。こうして得られた樹脂レンズ基材に、本発明のコーティング組成物からなる硬化被膜を設けることで、外観も良好で各種被膜耐久性に優れ、かつ屈折率が高く耐熱性に優れるという特徴を有する眼鏡用レンズを提供することができる。

【0136】さらにまた本発明では、レンズ基材として、次式(4)で表される構造を2個以上有するエビスルフィド化合物の重合体を使用することもできる。

【0137】

【化12】



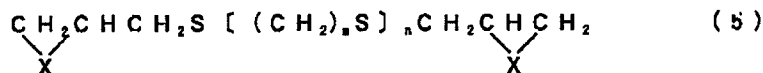
【0138】(式中、XはSまたはOを表し、このSの個数は3員環を構成するSとOとの合計に対して平均で50%以上である。)

このような式(4)で表される構造を2個以上有するエビスルフィド化合物の重合体の屈折率は、通常、1.67～1.71の範囲にあり、アッベ数は35～40の範囲にある。

【0139】このようなエビスルフィド化合物としては、特開平9-110979号公報および特開平9-71580号公報に記載されている次式(5)または次式(6)で表されるものを用いることができる。

【0140】

【化13】



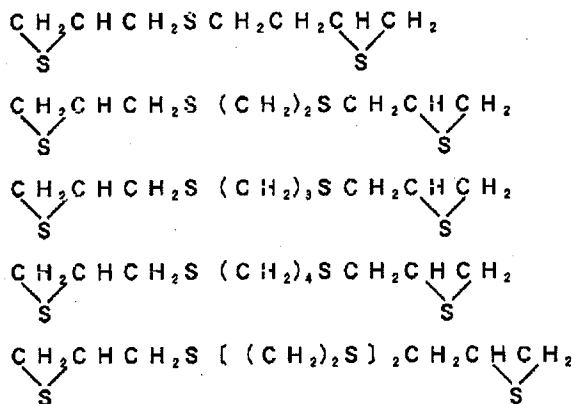
【0141】(式中、mは1～6の整数を表し、nは0～4の整数を表す。XはSまたはOを表し、Sの個数は3員環を構成するSとOとの合計に対して、平均で50%以上である)

このような(5)式で表されるエビスルフィド化合物としては、

【0142】

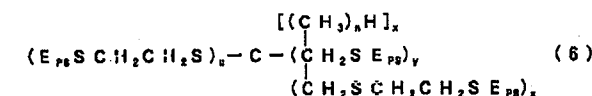
【化14】





【化15】

【0144】



(式中、 $x$ は0または1、 $y$ は0~4、 $z$ は0~4、 $u$ は0また1、 $n$ は0~3の整数であり、かつ $x+y+z+u=4$ である。

また、E<sub>ps</sub>はβ-エピチオプロピル基 $\left[ \begin{array}{c} -\text{SCH}_2\text{CHCH}_3 \\ \quad \quad \quad \diagdown \\ \quad \quad \quad \text{Y} \end{array} \right]$ 、または

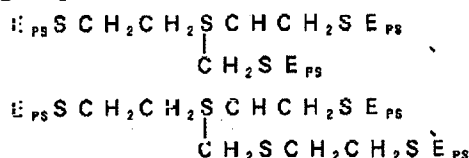
グリシジル基 ( $\begin{array}{c} -\text{CH}_2\text{CHCH}_2 \\ \quad \quad \quad \diagdown \\ \quad \quad \quad \text{Y} \end{array}$ ) であり、X中のSの価数は、

SとOの合計に対して、50%以上である。）

【0145】このような(6)式で表されるエピスルフィド化合物としては、 $C(CH_2SEPS)_4$ 、

【0146】

【化16】



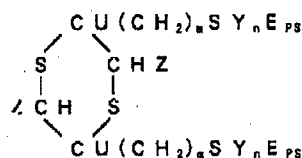
【0147】 $\text{CH}_3\text{C}(\text{CH}_2\text{SE}_{\text{PS}})_3$ 、 $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{C}(\text{CH}_2\text{SE}_{\text{PS}})_3$  などが挙げられる。

【0148】式(4)で表される構造を2個以上有するエピスルフィド化合物としては、1,3-ビス(β-エピチオプロピルチオ)シクロヘキサン、1,4-ビス(β-エピチオプロピルチオ)シクロヘキサン、1,3-ビス(β-エピチオプロピルチオメチル)シクロヘキサン、1,4-ビス(β-エピチオプロピルチオメチル)シクロヘキサン、ビス[4-(β-エピチオプロピルチオ)シクロヘキシル]メタン、2,2,-ビス[4-(β-エピチオプロピルチオ)シクロヘキシル]プロパン、ビス[4-(β-エピチオプロピルチオ)シクロヘキシル]スルフィド、2,5-ビス(β-エピチオプロピルチオ)-1,4-ジチアンなどの脂肪族骨格をエピスルフィド化合物、1,3-ビス(β-エピチオプロピルチオ)ベンゼン、1,4-ビス(β-エピチオプロピルチオ)ベンゼン、1,3-ビス(β-エピチオプロ

ビルチオメチル)ベンゼン、1,4-ビス(β-エピチオ  
 プロビルチオメチル)ベンゼン、ビス[4-(β-エピチ  
 オプロビルチオ)フェニル]メタン、2,2'-ビス[4-(β-  
 エピチオプロビルチオ)フェニル]プロパン、ビス[4-  
 (β-エピチオプロビルチオ)フェニル]スルフィド、  
 2,5-ビス(β-エピチオプロビルチオ)ビニフェルなど  
 の芳香族骨格をエビスルフィド化合物、

【0149】

【化17】



【0150】(式中、E<sub>PS</sub>は前記式(4)と同様に、β-エピチオプロピル基、またはグリシジル基であり、Yは-(CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>S)-を表し、Zは水素原子、炭素数1~5のアルキル基、あるいは-(CH<sub>2</sub>)<sub>m</sub>SY<sub>n</sub>E<sub>PS</sub>を表し、Uは水素原子、炭素数1~5のアルキル基を示し、mは1~5の整数、nは0~4の整数を示す)このような式(4)で表される構造を2個以上有するエピスルフィド化合物は、加熱重合して光学材料用樹脂が製造される。このとき、硬化触媒の存在下に加熱重合が行われることが好ましく、硬化触媒としてはアミン類、ホスフィン類、鈉酸類、ルイス酸類、有機酸類、ケイ酸類、4フ

ッ化ホウ酸などが使用される。このような触媒は、式(4)で表される構造を2個以上有するエピスルフィド化合物1モルに対して、通常0.0001~1.0モルの量で使用される。

【0151】さらにまた本発明では、レンズ基材として、式(4)で表される構造を2個以上有するエピスルフィド化合物と、該エピスルフィド化合物と反応可能な化合物の共重合体を使用することもできる。式(4)で表される構造を2個以上有するエピスルフィド化合物と反応可能な化合物としては、エポキシ化合物、式(4)で表される構造を1個有するエピスルフィド化合物、カルボン酸、カルボン酸無水物、多価カルボン酸、多価カルボン酸無水物、メルカプトカルボン酸、メルカプタン類、ポリメルカプタン、メルカプトアルコール、フェノール類、メルカプトフェノール、ポリフェノール、アミン類、アミド類などが挙げられる。

【0152】このような式(4)で表される構造を2個以上有するエピスルフィド化合物を重合硬化して、光学材料用樹脂を得る際には、公知の酸化防止剤、紫外線吸収剤、材料、離型剤を添加してもよい。

【0153】以上のような式(4)で表される構造を2個以上有するエピスルフィド化合物からレンズなどの光学材料を成形する際には、通常、式(4)で表される構造を2個以上有するエピスルフィド化合物と、触媒、モノマー、各種添加剤とを混合した後、ガラスや金属製の型に注入し、加熱によって重合硬化反応を進めた後、型からはずすことによって行われる。加熱温度は、通常-10~160℃、好ましくは-10~140℃であり、硬化時間は、通常0.1~100時間、好ましくは1~48時間であることが望ましい。また、硬化後、得られた光学材料をさらに50~150℃の温度で、10分~5時間程度アニール処理を行い、光学材料の歪みを除去してもよい。

【0154】

【発明の効果】本発明によれば、塗布液中のマトリックス形成成分と複合酸化物微粒子との量比、複合酸化物の組成を変えることにより、基材上に形成される被膜の屈折率を自由にコントロールできる。このようにして被膜の屈折率を基材の屈折率と等しくした場合、両者の屈折率差に起因する干渉縞を消去することができる。これに対し、基材の屈折率に比較して被膜の屈折率を非常に高くした場合、基材表面の光沢が非常に高くなる。本発明に係る被膜形成用塗布液を用いて基材上に形成されたこのような屈折率が非常に高い被膜は、膜中の複合酸化物微粒子に主成分として酸化チタンが含まれているので紫外遮蔽効果にも優れ、かつ光沢も上がるため自動車等の塗料膜および/またはトップコート膜として好適である。また、本発明に係る被膜形成用塗布液を用いて基材上に形成された被膜は、無色、透明であって、基材との密着性、耐候性、耐光性、可撓性および染色性に優

れ、しかも表面硬度が高く、このため耐擦傷性および耐磨耗性に優れていることから、眼鏡レンズ、カメラなどの各種光学レンズ、各種表示素子フィルター、ルッキンググラスなどを提供する上で好適である。そして、ルッキンググラス、窓ガラスおよび各種表示素子フィルターなどの基材表面に、無色透明で表面硬度の高い多層の反射防止膜を形成する際の高屈折率ハードコート層を本発明に係る被膜形成用塗布液で形成すれば、このハードコート膜付基材を通して内容物が鮮明に見えるようになる。このような反射防止膜を各種表示素子面に形成すれば、これらの表示素子面に蛍光灯などが映ることがなくなるため、映像が鮮明となり、眼の疲れがなくなる。

【0155】さらに、マトリックス形成成分として塗料用樹脂を含む塗布液を用いて基材上に形成された高屈折率被膜は、無色、透明であって、耐候性、染色性、可撓性に優れ、しかも上述したように被膜の屈折率を基材の屈折率と等しくできるので、高屈折率被膜上にハードコート膜(硬化被膜)、さらに透明被膜・反射防止膜を形成したプラスチックレンズなどの被膜付基材のプライマー膜として好適に用いることができ、得られる被膜付基材は耐衝撃性に優れている。

【0156】さらに、本発明のコーティング組成物から形成される硬化被膜を屈折率が1.54以上の合成樹脂製レンズ基材に設けることで、干渉縞が現れたり、硬化被膜が着色したりすることがなく、耐候性および各種耐久性に優れた軽量・薄型の合成樹脂製レンズを提供することができる。

【0157】また、前記硬化被膜上に無機物からなる反射防止膜を積層することで、表面反射を抑え眼鏡レンズとしての機能をより一層向上させることができる。

【0158】

【実施例】以下、実施例により本発明を更に詳しく説明するが、本発明はこれらの実施例に限定されるものではない。

【0159】

【実施例1】(1)核粒子分散ゾル(調製液A)の調製  
TiO<sub>2</sub>に換算したときに濃度が7.75重量%の四塩化チタン溶液93.665kgと、濃度15重量%のアンモニア水36.295kgとを混合して中和したのち、純水によって洗浄し、54.579kgの含水チタン酸を得た。得られたこの含水チタン酸を110℃で乾燥した後、280℃で18時間焼成したときの比表面積は280m<sup>2</sup>/gであった。

【0160】この含水チタン酸7.519kgに、濃度が35重量%の過酸化水素水11.429kgと水59.148kgとを添加し、80℃で2時間加熱して溶解したのち、水21.9kgを添加して、ポリ過酸化チタン酸水溶液を調製した。

【0161】得られたポリ過酸化チタン酸水溶液に、さらに、SnO<sub>2</sub>に換算して90.9gになるように、濃度

1.02重量%のスズ酸カリウム水溶液8.906kgを添加し、充分撹拌した後、陽イオン交換樹脂で脱イオン処理を行った。

【0162】脱イオン処理後、 $\text{SiO}_2$ に換算して272.7gになるようにシリカゾル1671gを加え、ついで固形分濃度が1重量%となるように水25.6kgを加えた後、内容積200Lのオートクレーブに入れ、撹拌しながら、175℃で18時間加熱して加水分解し、得られたコロイド溶液を濃縮して、固形分濃度が10重量%のチタン、スズ、ケイ素からなりルチル型構造を有する複合固溶体酸化物の核粒子分散ゾル（調製液A）13.15kgを得た。核粒子の平均粒子径は7nmであった。また核粒子のX線回折図を図1に示す。

#### （2）ジルコニウム化合物溶解液の調製

オキシ塩化ジルコニウム26.3kgを純水474kgに加え、 $\text{ZrO}_2$ に換算したときに濃度が2重量%となるオキシ塩化ジルコニウム水溶液に、濃度15重量%のアンモニア水を添加し、pH8.5のジルコニアゲルのスラリーを得た。このスラリーをろ過洗浄し、 $\text{ZrO}_2$ に換算したときに濃度が10重量%のケーキを得た。

【0163】このケーキ170gに純水1.55kgを加え、さらにKOH水溶液を添加してアルカリ性にした後、これに濃度35重量%の過酸化水素水340gを加えて加熱して溶解し、 $\text{ZrO}_2$ に換算したときに濃度が0.5重量%のジルコニウムの過酸化水素溶液（調製液B）3.4kgを調製した。

#### （3）ケイ酸液の調製

市販の水ガラスを純水にて希釈した後、陽イオン交換樹脂で脱アルカリし、 $\text{SiO}_2$ 濃度が2重量%のケイ酸液を調製した。

#### （4）複合酸化物微粒子分散ゾルの調製

前記調製液A1kgに純水4kgを加えて固形分濃度を2重量%とした後、90℃に加熱し、これに調製液B3.4kgとケイ酸液2.65kgを徐々に添加し、ついでオートクレーブ中、175℃で18時間加熱処理を行い、さらに濃縮して固形分濃度が20重量%の淡乳白色の透明な複合酸化物微粒子の水分散ゾルを調製した。

【0164】ついで、この分散媒の水をメタノールに置換し、固形分濃度が20重量%になるまで濃縮して、平均粒子径が7nmで、核粒子の $\text{TiO}_2/\text{SnO}_2$ （重量比）が11、 $(\text{TiO}_2 + \text{SnO}_2)/\text{SiO}_2$ （重量比）が8/2で、被覆層の $\text{SiO}_2/\text{ZrO}_2$ が3.118、核粒子/被覆層（重量比）が100/7.012の核粒子がルチル型構造を有する複合酸化物微粒子のオルガノゾル（A1）を得た。

#### （5）ハードコート膜形成用塗布液の調製

撹拌装置を備えたフラスコ中にエチルセルソルブ41.15g、 $\gamma$ -グリシドキシプロピルトリメトキシシラン47.26g、テトラメトキシシラン4.56gを撹拌しながら順次加え、ついで0.05Nの塩酸12.9gを添

加して、30分間撹拌した。ついで、シリコン系界面活性剤（日本ユニカ（株）製：L-7604）を0.04g加え、5℃で24時間熟成してマトリックス形成成分を調製した。

【0165】このマトリックス形成成分を含む液に、上記オルガノゾル（A1）を231g添加し、さらにアルミニウムアセチルアセトナートを1g添加し、充分撹拌した後、0℃で48時間熟成して、ハードコート膜形成用塗布液（A1）を調製した。

#### 【0166】

【実施例2】実施例1において、調製液Bを13.6kg、ケイ酸液を10.6kg（核粒子/被覆層（重量比）=100/23）とした以外は実施例1と同様にして、平均粒子径8nmであり、かつ核粒子がルチル型構造を有する複合酸化物微粒子のオルガノゾル（A2）を得た。

【0167】このゾルA2を用い、実施例1と同様にしてハードコート膜形成用塗布液（A2）を調製した。

#### 【0168】

【実施例3】実施例1において、核粒子分散ゾルを調製する際に、濃度1重量%のスズ酸カリウム水溶液の添加量を100kgとした以外は、実施例1と同様にして、ルチル型構造を有する複合固溶体酸化物の核粒子分散ゾル（調製液A'）を得た。核粒子の平均粒子径は2nmであり、核粒子の $\text{TiO}_2/\text{SnO}_2$ （重量比）は1.0であった。得られた核粒子のX線回折図を図2に示す。

【0169】こうして得られた核粒子分散ゾル（調製液A'）を使用して、実施例1と同様にして、複合酸化物微粒子のオルガノゾル（A3）を得た。得られたゾルA3を用い、実施例1と同様にしてハードコート膜形成用塗布液（A3）を調製した。

#### 【0170】

【実施例4】実施例1において、核粒子分散ゾルを調製する際に、濃度1重量%のスズ酸カリウム水溶液の添加量を900kgとした以外は、実施例1と同様にして、ルチル型構造を有する複合固溶体酸化物の核粒子分散ゾル（調製液A''）を得た。核粒子の平均粒子径は2nmであり、核粒子の $\text{TiO}_2/\text{SnO}_2$ （重量比）は1/9であった。得られた核粒子のX線回折図を図3に示す。

【0171】こうして得られた核粒子分散ゾル（調製液A''）を使用して、実施例1と同様にして、複合酸化物微粒子のオルガノゾル（A4）を得た。得られたゾルA3を用い、実施例1と同様にしてハードコート膜形成用塗布液（A4）を調製した。

#### 【0172】

【実施例5】実施例1において、調製液Bを36.6kg、ケイ酸液を28.35kgにした（核粒子/被覆層（重量比）=100/75）以外は実施例1と同様にして、平均粒子径9nmであり、かつ核粒子がルチル型構造を有する複合酸化物微粒子のオルガノゾル（A5）を得た。このゾルA5を用い、実施例1と同様にしてハード

コート膜形成用塗布液 (A5) を調製した。

【0173】

【実施例6】実施例1において、調製液Aの混合比 ( $\text{TiO}_2 + \text{SnO}_2$ ) /  $\text{SiO}_2$  (重量比) が、 $86.5/13.5$  となるようにシリカゾルの混合比を変えた以外は実施例1と同様にして、ルチル型構造を有する複合固溶体酸化物の核粒子分散ゾル (調製液A'') を得た。得られた核粒子の平均粒子径は7nmであった。

【0174】こうして得られた核粒子分散ゾル (調製液A'') を使用して、実施例1と同様にして、複合酸化物微粒子のオルガノゾル (A6) を得た。得られたオルガノゾル (A6) を使用し、実施例1と同様にして、ハードコート膜形成用塗布液 (A6) を調製した。

【0175】

【実施例7】実施例1において、調製液Aとして、ポリ過酸化チタン酸水溶液にスズ酸カリウム水溶液を添加したのち、イオン交換樹脂で脱イオン処理を行い、これにシリカゾルを加えた後、さらに調製液Bを1040g加えて実施例1と同様にして、チタン、スズ、ケイ素およびジルコニウムからなりルチル型構造を有する複合固溶体酸化物の核粒子分散ゾル (調製液A''') を得た。核粒子の平均粒子径は7nmであった。

【0176】ついで、この核粒子分散ゾル (調製液A''') を用いて、実施例1と同様にして、複合酸化物微粒子のオルガノゾル (A'1) を得た。得られたオルガノゾル (A'1) に含まれる複合酸化物微粒子は、核粒子がルチル型構造を有し、かつ平均粒子径が7nmであり、核粒子の  $\text{TiO}_2 / \text{SnO}_2$  (重量比) が11、( $\text{TiO}_2 + \text{SnO}_2$ ) /  $\text{SiO}_2$  (重量比) が8/2、( $\text{TiO}_2 + \text{SnO}_2 + \text{SiO}_2$ ) /  $\text{ZrO}_2$  (重量比) が136.36/5.2で、被覆層の  $\text{SiO}_2 / \text{ZrO}_2$  (重量比) が3.118、核粒子/被覆層 (重量比) が100/7.0であった。

【0177】こうして得られたオルガノゾル (A'1) を用い、実施例1と同様にしてハードコート膜形成用塗布液 (A'1) を調製した。

【0178】

【実施例8】実施例1の調製液Aに、調製液Bおよびケイ酸液、さらに  $\text{Al}_2\text{O}_3$  に換算したときに濃度が0.3重量%のアルミン酸ソーダ水溶液40gを混合した以外は実施例1と同様にして、核粒子がルチル型構造を有し、核粒子の  $\text{TiO}_2 / \text{SnO}_2$  (重量比) が11、( $\text{TiO}_2 + \text{SnO}_2$ ) /  $\text{SiO}_2$  (重量比) が8/2であり、被覆層の  $\text{SiO}_2 / \text{ZrO}_2$  (重量比) が3.118、 $\text{SiO}_2 / \text{Al}_2\text{O}_3$  (重量比) が53/0.12、核粒子/被覆層 (重量比) が100/7.0であり、かつ平均粒子径が7nmの複合酸化物微粒子のオルガノゾル (B1) を得た。

【0179】このオルガノゾル (B1) を用い、実施例1と同様にしてハードコート膜形成用塗布液 (B1) を

調製した。

【0180】

【実施例9】被覆層の  $\text{SiO}_2 / \text{Al}_2\text{O}_3$  (重量比) が53/0.4となるようにアルミン酸ソーダ水溶液の添加量を変えた以外は実施例8と同様にして、核粒子がルチル型構造を有し、核粒子の  $\text{TiO}_2 / \text{SnO}_2$  (重量比) が11、( $\text{TiO}_2 + \text{SnO}_2$ ) /  $\text{SiO}_2$  (重量比) が8/2、被覆層の  $\text{SiO}_2 / \text{ZrO}_2$  (重量比) が3.118、 $\text{SiO}_2 / \text{Al}_2\text{O}_3$  (重量比) が53/0.4、核粒子/被覆層 (重量比) が100/7.04であり、かつ平均粒子径が7nmの複合酸化物微粒子のオルガノゾル (B2) を得た。

【0181】このオルガノゾル (B2) を用い、実施例1と同様にしてハードコート膜形成用塗布液 (B2) を調製した。

【0182】

【実施例10】実施例1で調製したオルガノゾル (A1) 1000gを反応容器にとり、メチルトリメトキシシラン56gと純水20gを加えた後、50℃に加温し、18時間攪拌した。その後未反応のメチルトリメトキシシランを取り除いた後、濃縮し、固形分濃度が20重量%のメチルトリメトキシシランで表面処理複合酸化物微粒子のオルガノゾル (A7) を得た。

【0183】このオルガノゾル (A7) を用い、実施例1と同様にしてハードコート膜形成用塗布液 (A7) を調製した。

【0184】

【実施例11】メチルトリメトキシシランをビニルトリメトキシシランに代えた以外は実施例10と同様にしてビニルトリメトキシシランで表面処理された核粒子がルチル型構造を有する複合酸化物微粒子のオルガノゾル (A8) を得た。

【0185】このオルガノゾル (A8) を用い、実施例1と同様にしてハードコート膜形成用塗布液 (A8) を調製した。

【0186】

【実施例12】実施例10においてオルガノゾル (A1) の代わりに、実施例2で調製したオルガノゾル (A2) を用い、メチルトリメトキシシランに代えてテトラエトキシシランを用いた以外は実施例10と同様にしてテトラエトキシシランで表面処理された核粒子がルチル型構造を有する複合酸化物微粒子のオルガノゾル (A9) を得た。

【0187】このオルガノゾル (A9) を用い、実施例1と同様にしてハードコート膜形成用塗布液 (A9) を調製した。

【0188】

【実施例13】実施例12においてテトラエトキシシランに代えてアグリシドキシプロピルトリメトキシシランを用いた以外は実施例12と同様にしてアグリシド

キシプロピルトリメトキシシランで表面処理された複合酸化物微粒子のオルガノゾル (A10) を得た。

【0189】このオルガノゾル (A10) を用い、実施例1と同様にしてハードコート膜形成用塗布液 (A10) を調製した。

【0190】

【実施例14】実施例8で調製したオルガノゾル (B1) を、オルガノゾル (A1) の代わりに用いた以外は実施例10と同様にしてメチルトリメトキシシランで表面処理された複合酸化物微粒子のオルガノゾル (B3) を得た。

【0191】このオルガノゾル (B3) を用い、実施例1と同様にしてハードコート膜形成用塗布液 (B3) を調製した。

【0192】

【実施例15】実施例11で調製したオルガノゾル (A8) 1000gをロータリーエバポレーターに採取し、ついでメチルセルソルブ4000gを加えた後、減圧蒸留を行ない、固形分濃度が20重量%のメチルセルソルブ分散ゾル (A11) を得た。

【0193】得られたメチルセルソルブ分散ゾル (A11) を用いて、実施例1と同様にしてハードコート膜形成用塗布液 (A11) を調製した。

【0194】

【実施例16】実施例7において、調製液Bの量を140gとした以外は実施例7と同様にしてチタン、スズ、ケイ素およびジルコニウムからなりルチル型構造を有する複合固溶体酸化物の核粒子分散ゾル (調製液A'') を得た。核粒子の平均粒子径は7nmであった。

【0195】ついで、この核粒子分散ゾル (調製液A'') を用いて、実施例1と同様にして、複合酸化物微粒子のオルガノゾル (A'2) を得た。得られたオルガノゾル (A'2) に含まれる複合酸化物微粒子は、核粒子がルチル型構造を有し、かつ平均粒子径が7nmであり、核粒子の $\text{TiO}_2/\text{SnO}_2$  (重量比) が1/1、 $(\text{TiO}_2+\text{SnO}_2)/\text{SiO}_2$  (重量比) が8/2、 $(\text{TiO}_2+\text{SnO}_2+\text{SiO}_2)/\text{ZrO}_2$  (重量比) が1/36.36/0.7で、被覆層の $\text{SiO}_2/\text{ZrO}_2$  (重量比) が3.118、核粒子/被覆層 (重量比) が100/7.0であった。

【0196】こうして得られたオルガノゾル (A'2) を用い、実施例1と同様にしてハードコート膜形成用塗布液 (A'2) を調製した。

【0197】

【実施例17】実施例1において、調製液Aの $(\text{TiO}_2+\text{SnO}_2)/\text{SiO}_2$  (重量比) が96/4となるようにシリカゾルの混合比を代えた以外は、実施例1と同様にして、平均粒子径が9nmで、核粒子の $\text{TiO}_2/\text{SnO}_2$  (重量比) が1/1、 $(\text{TiO}_2+\text{SnO}_2)/\text{SiO}_2$  (重量比) が96/4で、被覆層の $\text{SiO}_2/\text{ZrO}_2$  が

3.118、核粒子/被覆層 (重量比) が100/7.012の核粒子がルチル型構造を有する複合酸化物微粒子のオルガノゾル (A12) を得た。

【0198】このオルガノゾル (A12) を用い、実施例1と同様にしてハードコート膜形成用塗布液 (A12) を調製した。

【0199】

【実施例18】攪拌装置を備えたフラスコ中に、エチルセロソルブ41.5g、 $\gamma$ -グリシドキシプロピルトリメトキシシラン15.26g、 $\gamma$ -グリシドキシプロピルメチルジメトキシシラン32.00g、テトラメトキシシラン8.45gを攪拌しつつ順に加え、その後、0.05規定塩酸水12.90gを加え30分間攪拌した後、5℃にて24時間熟成してマトリックスを形成 (調製) した。続いてシリコン系界面活性剤 (日本ユニカー (株) 製、商品名「L-7001」) 0.04g、実施例17で調製したオルガノゾル (A12) を231.0g、グリセリンジグリシジルエーテル (長瀬産業 (株) 製、商品名「デナコールEX-313」) 5.1g、硬化触媒として過塩素酸マグネシウム0.411gをこの順で添加・溶解させた後、0℃で48時間熟成を行ない、ハードコート膜形成用塗布液 (A13) を調製した。

【0200】

【実施例19】実施例1において、ハードコート膜を調製する際に、テトラメトキシシランの量を7.6gとし、オルガノゾル (A1) の量を225gにした以外は実施例1と同様にしてハードコート膜形成用塗布液 (A14) を調製した。

【0201】

【実施例20】プラスチックレンズ基材の作製

(1) レンズ (R1) の作製

1,2-ジメチルカプトエタン94.2gとエピクロルヒドリン185.0gを液温を10℃迄冷却し、水酸化ナトリウム0.4gを水4mlに溶かした水溶液を加え、この温度で1時間攪拌した。その後、液温を40~45℃前後に保ちながら2時間攪拌した。室温に戻し、水酸化ナトリウム80.0gを水80mlに溶かした水溶液を、液温を40~45℃前後に保ちながら滴下し、この温度で3時間攪拌した。反応混合物に水200mlを加え、トルエン300mlで抽出し、トルエン層を水200mlで3回洗浄した。トルエン層を無水硫酸ナトリウムで乾燥させ、溶媒を留去し、無色透明液体の1,2-ビス (グリシジルチオ) エタンを202.0gを得た。次いで、攪拌機、温度計、窒素導入管を装着したフラスコに1,2-ビス (グリシジルチオ) エタン79.9gとエタノール40mlをチオシアン酸カリウム87.5gを水60mlに溶解させた水溶液に加え、1時間かけて液温を45℃まで上昇させ、この温度で5時間反応させた。反応混合物に水500mlを加え、トルエン500mlで抽出し、トルエン層を水500mlで3回洗浄した。ト

ルエン層を無水硫酸ナトリウムで乾燥させ、溶媒を留去し、1,2-ビス(β-エピチオプロピルチオ)エタンを78.1g得た。

【0202】これにトリブチルアミン0.78gを配合し、十分に攪拌した後、ガラス型とガスケットよりなるモールド型中に注入した。次いで、80℃で5時間重合硬化した後、冷却し、ガラス型とガスケットを除去し、エビスルフィド系樹脂レンズ(R1)を得た。得られたレンズ(R1)は屈折率1.71、アッベ数38であった。

#### (2) レンズ(R2)の作製

2-(2-メチルカプトエチルチオ)-1,3-ジメルカプトプロパン200.4gとエピクロルヒドリン277.5gを液温を10℃迄冷却し、水酸化ナトリウム0.6gを水6mlに溶かした水溶液を加え、この温度で1時間攪拌した。その後、液温を40~45℃前後に保ちながら2時間攪拌した。室温に戻し、水酸化ナトリウム120.0gを水120mlに溶かした水溶液を、液温を40~45℃前後に保ちながら滴下し、この温度で3時間攪拌した。反応混合物に水200mlを加え、トルエン300mlで抽出し、トルエン層を水200mlで3回洗浄した。トルエン層を無水硫酸ナトリウムで乾燥させ、溶媒を留去し、2-(2-グリシジルチオエチルチオ)-1,3-ビス(グリシジルチオ)プロパン368.1gを得た。次いで、攪拌機、温度計、窒素導入管を装着したフラスコに2-(2-グリシジルチオエチルチオ)-1,3-ビス(グリシジルチオ)プロパン110.6gとエタノール40mlをチオシアン酸カリウム87.5gを水60mlに溶解させた水溶液に加え、1時間かけて液温を45℃まで上昇させ、この温度で5時間反応させた。反応混合物に水500mlを加え、トルエン500mlで抽出し、トルエン層を水500mlで3回洗浄した。トルエン層を無水硫酸ナトリウムで乾燥させ、溶媒を留去し、2-(2-β-エピチオプロピルチオエチルチオ)-1,3-ビス(β-エピチオプロピルチオ)プロパンを106.6g得た。

【0203】これにトリブチルアミン1.07gを配合し、十分に攪拌した後、ガラス型とガスケットよりなるモールド型中に注入した。次いで、80℃で5時間重合硬化した後、冷却し、ガラス型とガスケットを除去し、エビスルフィド系樹脂レンズ(R2)を得た。得られたレンズ(R2)は屈折率1.69、アッベ数36であった。

#### (3) レンズ(R3)の作製

4-メルカプトメチル-3,6-ジチオ-1,8-オクタンジオール87g、m-キシリレンジイソシアネート94g、ジブチルスズジラウレート0.02g、内部離型剤0.15g、2-(5-メチル-2-ヒドロキシフェニル)ベンゾトリアゾール0.09gを混合し、十分に攪拌した後、5mmHgの真空下で60分脱気を行った。その後、ガラス型とガスケットよりなるモールド型中に注入し、40

℃で7時間保持し、その後40℃から120℃まで10時間かけて昇温する加熱炉中で重合を行い、冷却後、ガラス型とガスケットを除去し、含硫ウレタン系樹脂レンズ(R3)を得た。得られたレンズ(R3)は屈折率1.67、アッベ数33であった。

#### (4) レンズ(R4)の作製

スチレン50g、2,2-ビス(3,5-ジブロム-4-メタクリロイルオキシエトキシフェニル)プロパン48.5g、ジエチレングリコールビスアリルカーボネート2.8g、ジイソプロピルパーオキシジカーボネート1.5g、2-(5-メチル-2-ヒドロキシフェニル)ベンゾトリアゾール0.2gを混合し、十分に攪拌した後、ガラス型とガスケットよりなるモールド型中に注入した。その後、30℃で4時間、30℃から50℃まで10時間、50℃から70℃まで2時間、70℃で1時間、80℃で2時間加熱を行った後、冷却し、ガラス型とガスケットを除去し、メタクリル系樹脂レンズ(R4)を得た。得られたレンズ(R4)は屈折率1.60、アッベ数32であった。

#### 【0204】ハードコート膜の形成(1)

作製したエビスルフィド系樹脂レンズ(R1)を、濃度13重量%のNaOH水溶液中に5分間浸漬した後で十分に水洗し、乾燥した後、実施例1、実施例7~11、実施例14~16および実施例18で調製したハードコート膜形成用塗布液を用い、スピンコート法による塗布を行った。スピンコートの条件は、低回転中にハードコート液を塗布した後、回転数：2500rpm、回転時間：1秒で振り切りを行った。塗布後、90℃で18分間仮乾燥した後、106℃で30分間加熱硬化し、冷却後、残りの面に同様の条件で塗布と仮乾燥を行った後、106℃で120分間加熱・硬化を行い、ハードコート膜を形成した。得られたハードコート膜の膜厚は2.3μmであった。

【0205】尚、実施例18のハードコート膜形成用塗布液(A13)を用いてハードコート膜を形成したレンズに(下記の)市販の染色剤(セイコーブラックス用アンバーD)を用いて90℃の染色浴で3分間(生地)染色を行ったものについて、分光光度計(大塚電子(株)製、MCPD-1000)を用いて測定したところ、全光線透過率は54%であり、良好な染色性を示した。

#### 【0206】ハードコート膜の形成(2)

作製したエビスルフィド系樹脂レンズ(R2)を用い、実施例19で調製したハードコート膜形成用塗布液を用いて、上記ハードコート膜の形成(1)と同様にしてハードコート膜を形成した。得られたハードコート膜の膜厚は2.3μmであった。

#### 【0207】ハードコート膜の形成(3)

作製した含硫ウレタン系樹脂レンズ(R3)を用い、実施例2、実施例12および実施例13で調製したハードコート膜形成用塗布液を用いて、上記ハードコート膜の

形成(1)と同様にしてハードコート膜を形成した。得られたハードコート膜の膜厚は各々2.3 $\mu$ mであった。

#### 【0208】ハードコート膜の形成(4)

得られたメタクリル系樹脂レンズ(R4)を用い、実施例4および実施例5で調製したハードコート膜形成用塗布液を用いた以外はハードコート膜の形成(1)と同様にしてハードコート膜を形成した。得られたハードコート膜の膜厚は各々2.3 $\mu$ mであった。

【0209】尚、各レンズに市販の染色剤(セイコーラックス用アンバーD)を用いて92℃の染色浴で5分間生地染色を行ったものについて同様に各ハードコート膜形成用塗布液を用いてハードコート膜を形成した。ハードコート膜形成前後の透過率を分光光度計(大塚電子(株)製、MCPD-1000)を用いて測定し、色差( $\Delta E$ )を求めたところ、ハードコート膜形成用塗布液(A13)を用いた場合以外は $\Delta E$ は0.4以下であり、見た目でも大きな色調変化は認められなかった。

#### 【0210】ハードコート膜の特性

以上のようにして得られたハードコート膜について、以下の特性を評価した。結果を表1に示す。

【0211】 $\odot$  外観：生地染色を施さないハードコート膜付レンズ(白レンズ)の着色の有無を肉眼で観察した。

【0212】 $\odot$  透過率：分光光度計で染色を施さないレンズ(白レンズ)の可視光の平均透過率を測定した。

【0213】 $\odot$  干渉縞：干渉縞の発生の有無について、背景を黒くした状態で蛍光灯の光をレンズ表面で反射させ、光の干渉による虹模様の発生を肉視で観察した。判定は次のようにして行った。

【0214】 $\odot$ ：虹模様が認められない。

【0215】 $\Delta$ ：かすかに虹模様が認められる。

【0216】 $\times$ ：はっきりと虹模様が認められる。

【0217】 $\odot$  耐擦傷性： $\#0000$ スチールウールにより荷重1kg/cm<sup>2</sup>で10往復させた後の被膜の状態をみた。

【0218】A：全く傷がつかない。

【0219】B：ほとんど傷がつかない。

【0220】C：少し傷がつく。

【0221】D：多く傷がつく。

【0222】 $\odot$  密着性：70℃の温水中に2時間浸漬した後、レンズ表面にナイフで縦横にそれぞれ1mm間隔で11本の平行線状の傷を付け100個のマスを作りセロファンテープを接着・剥離後に被膜が剥がれずに残ったマス目の数をみた。(クロスカット・テープ試験という)

$\odot$  耐候性：カーボンアーク電極を持つサンシャインウェザーメーター(スガ試験機(株)製)を用い、200時間暴露した後、以下の評価を行った。

【0223】i) 外観：染色を施さないレンズ(白レン

ズ)の着色の有無を肉眼で評価した。

【0224】ii) 透過率：試験後、分光光度計で染色を施さないレンズ(白レンズ)の可視光の平均透過率を測定した。

【0225】iii) 密着性：試験後のレンズについて、前記 $\odot$ と同様のクロスカット・テープ試験を暴露面について行った。

【0226】 $\odot$  長期安定性：ハードコート膜形成用塗布液を10℃で25日および45日保存した後に上記のようにしてハードコート膜を形成して前記 $\odot$ ～ $\odot$ の評価を行い、ハードコート膜形成用塗布液を調製した直後に形成したハードコート膜との差異を $\odot$ 、 $\Delta$ 、 $\times$ の3段階で評価した。

【0227】 $\odot$ …差異が認められなかった

$\Delta$ …わずかに性能の低下が認められた

$\times$ …明らかに性能の低下が認められた

#### 【0228】

【比較例1】実施例1において、オルガノゾル(A1)を酸化チタン、酸化鉄、酸化ケイ素複合酸化物ゾル(触媒化成工業(株)社製、オプトレイク1120F)に代えた以外は、実施例1と同様にしてハードコート膜形成用塗布液(C1)を調製した。この塗布液を用いて実施例20と同様の方法でレンズ(R1)にハードコート膜を形成し、得られたハードコート膜の特性評価を行った。結果を表1に示す。

#### 【0229】

【比較例2】実施例1において、オルガノゾル(A1)を、酸化チタンと酸化ケイ素からなり、TiO<sub>2</sub>/SiO<sub>2</sub>(重量比)が86.5/13.5であるアナターゼ型構造の核粒子と、酸化ケイ素と酸化ジルコニウムとからなり、SiO<sub>2</sub>/ZrO<sub>2</sub>(重量比)が5.3/1.7の被覆層とからなる複合酸化物ゾル(C2)[TiO<sub>2</sub>/SiO<sub>2</sub>/ZrO<sub>2</sub>(重量比)が86.5/18.8/1.7、核粒子/被覆層(重量比)が100/5]に代えた以外は実施例1と同様にしてハードコート膜形成用塗布液(C2)を調製した。この塗布液を用いて実施例20と同様の方法によってレンズ(R1)にハードコート膜を形成し、得られたハードコート膜の特性評価を行った。結果を表1に示す。

#### 【0230】

【比較例3】実施例10のオルガノゾル(A1)を比較例2の複合酸化物ゾル(C2)に代えた以外は実施例10と同様にしてメタノール分散オルガノゾル(C3)を得た。このオルガノゾル(C3)を用いて実施例1と同様にしてハードコート膜形成用塗布液(C3)を調製した。この塗布液を用いて実施例20と同様にしてレンズ(R1)にハードコート膜を形成し、得られたハードコート膜の特性評価を行った。結果を表1に示す。

#### 【0231】

【表1】

表 1

塗布液	外観	透過率 (%)	干渉縞	弾性	密着性	耐水性			安定性	
						外観	透過率 (%)	密着性	25日後	45日後
A1	無色透明	96.1	○	A	100	無色透明	95.5	100	○	△
A2	・	96.4	○	A	100	・	96.0	100	○	△
A3	・	96.5	△	A	100	・	95.3	100	○	△
A4	・	96.8	○	A	100	・	95.9	100	○	△
A5	・	96.8	○	A	100	・	95.7	100	○	△
A6	・	95.0	△	A	100	・	95.9	100	○	△
A'1	・	96.1	○	A	100	・	95.0	100	○	△
B1	・	96.1	○	A	100	・	95.6	100	○	△
B2	・	96.1	○	A	100	・	95.8	100	○	△
A7	・	96.2	○	A	100	・	95.5	100	○	△
A8	・	96.1	○	A	100	・	95.5	100	○	○
A9	・	96.4	○	A	100	・	95.6	100	○	○
A10	・	96.4	○	A	100	・	95.6	100	○	○
B3	・	96.1	○	A	100	・	95.6	100	○	○
A11	・	96.1	○	A	100	・	95.6	100	○	○
A'2	・	96.2	○	A	100	・	95.9	100	○	○
A12	・	96.0	△	A	100	・	95.7	100	○	○
A13	・	96.2	○	B	100	・	95.6	99	○	○
A14	・	96.3	○	A	100	・	95.7	100	○	△
比較例 1	濃黄変	95.0	○	D	100	黄変	92.1	0	△	X
比較例 2	無色透明	96.0	○	C	100	少し黄変	94.2	44	○	X
比較例 3	・	96.1	○	C	100	少し黄変	94.3	51	○	○
実施例 2.2	・	96.3	○	A	100	無色透明	95.8	100	○	△
実施例 2.3	・	96.8	○	A	100	無色透明	96.1	100	○	○
実施例 2.4	・	96.8	○	A	100	無色透明	96.0	100	○	○

## 【0232】

【実施例21】ハードコート膜形成用塗布液(A3)、(A6)、(A12)を用い、実施例20のレンズ(R1)の代わりに、表面研磨されたシリコンウェハを基材として用いた以外は実施例20と同様にしてハードコート膜を形成した。各ハードコート膜表面の反射干渉スペクトルを顕微分光光度計(村上色彩技術研究所製:GC M-4)にて測定した。結果を表2に示す。

## 【0233】

【表2】

表 2	
塗布液	屈折率
A 3	1.64
A 6	1.74
A 12	1.75

## 【0234】

【実施例22】実施例1の濃度15重量%のアンモニア水36.295kgを濃度5重量%のアンモニア水108.885kgに代えた以外は実施例1と同様にして、比表面積が170m<sup>2</sup>/gの含水チタン酸を得た。この含水チタン酸を用い、実施例1と同様にして、平均粒子径が6nmで、核粒子のTiO<sub>2</sub>/SnO<sub>2</sub>(重量比)が11、(TiO<sub>2</sub>+SnO<sub>2</sub>)/SiO<sub>2</sub>(重量比)が8/2で、被覆層のSiO<sub>2</sub>/ZrO<sub>2</sub>が3.118、核粒子/被覆層(重量比)が100/7.012の核粒子がルチル型構造を有する複合酸化物微粒子のオルガノゾル(A15)を得た。

【0235】このオルガノゾル(A15)を用い、実施例1と同様にしてハードコート膜形成用塗布液(A15)を調製した。ついで、この塗布液を用いて実施例20と同様にしてレンズ(R1)にハードコート膜を形成した。得られたハードコート膜の膜厚は2.2μmであった。このようにして得られたハードコート膜の特性評

価を行った。結果を表1に示す。

## 【0236】

## 【実施例23】プライマー膜形成用塗布液の調製

オルガノゾル(A2)をオルガノゾル(A1)に代えた以外は、実施例13と同様にして、γ-グリシドキシプロピルトリメトキシシランで表面処理された核粒子がルチル型構造を有する複合酸化物微粒子のメタノール分散オルガノゾル(A14)を得た。

【0237】このオルガノゾル(A14)2000gに、濃度30重量%のウレタンエラストマーの水分散体(第1工業製薬株式会社製:スーパーフレックス150)500gを混合して、プライマー用高屈折塗布液を調製した。

## 【0238】プライマー膜の形成

次いで、実施例20で得たプラスチックレンズ(R1)を濃度が5重量%のNaOH水溶液中に5分間浸漬した後充分に水洗し、乾燥した。

【0239】次いで、このプラスチックレンズ(R1)を前記プライマー用塗布液中に浸漬した後、引上げ速度95mm/分で引上げ、85℃で120分、104℃で60分間加熱硬化してレンズ表面にプライマー膜を形成した。

## 【0240】ハードコート膜の形成

次いでこのレンズに実施例10のハードコート膜形成用塗布液(A7)を用いて実施例20と同様にしてハードコート膜を形成した。

## 【0241】反射防止膜の形成

次いでこの高屈折率プライマー膜及び高屈折率ハードコート膜つきプラスチックレンズを真空中200Wの出力のアルゴンガスプラズマ中に30秒間暴露させた後、真空蒸着法により、レンズ側から大気側へ向かってSiO<sub>2</sub>、ZrO<sub>2</sub>、SiO<sub>2</sub>、ZrO<sub>2</sub>、SiO<sub>2</sub>の5層の薄膜を形成した。



【0242】形成された反射防止膜の光学的膜厚は、順に $\text{SiO}_2$ が、約 $\lambda/4$ 、次の $\text{ZrO}_2$ と $\text{SiO}_2$ の合計膜厚が、約 $\lambda/4$ 、次の $\text{ZrO}_2$ が、約 $\lambda/4$ 、そして最上層の $\text{SiO}_2$ が約 $\lambda/4$ であった。(設計波長 $\lambda$ は510nm) 反射防止膜を形成した後、実施例20と同様にしてハードコート膜の特性評価を行った。結果を表1に示す。

【0243】耐衝撃性テスト

また、上記のようにして得られたプライマー膜、ハードコート膜および反射防止膜付きプラスチックレンズを用いて耐衝撃性テストを行った。耐衝撃性のテスト方法は、高さ126cmの所より、重さ16.2g、100g、200g、400gの4種類の鋼球をプラスチックレンズの上に垂直に落下させ、割れの有無で判定した。結果を表3に示す。

【0244】

【実施例24】実施例10で調製したハードコート膜形成用塗布液(A7)を、実施例20と同様にしてレンズ

(R1)にハードコート膜を形成した後、実施例23と同様にして真空蒸着法により反射防止膜を形成し、耐衝撃性テストを行った。結果を表3に示す。

【0245】

【表3】

表3				
	16.2g	100g	200g	400g
実施例23	○	○	○	○
実施例24	×	×	×	×

○：割れなかった      ×：割れた

【0246】

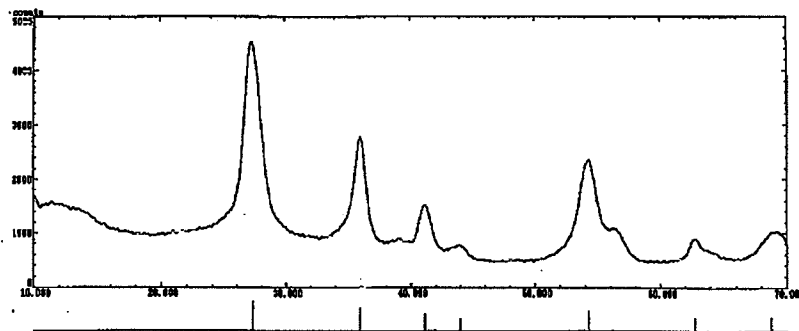
【図面の簡単な説明】

【図1】図1は実施例1で調製した核粒子のX線回折図である。

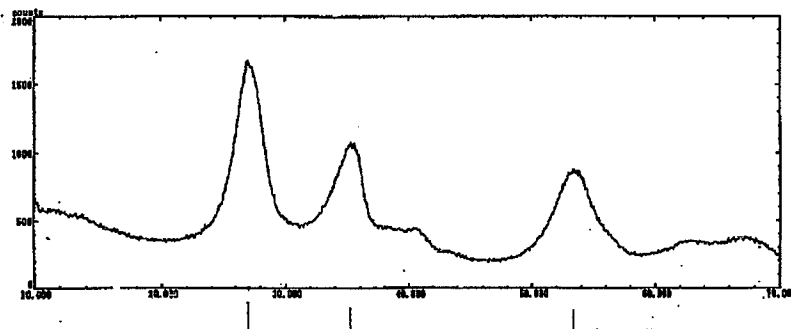
【図2】図2は実施例3で調製した核粒子のX線回折図である。

【図3】図3は実施例4で調製した核粒子のX線回折図である。

【図1】



【図2】



(表5) 100-204301 (P2000-204301A)

【図3】

